

Orbital

APRIL-JUNE, 2014
VOLUME 6, NUMBER 2
ISSN 1984-6428

The Electronic Journal of Chemistry

REVIEW
*Síntese ambientalmente correta
a partir de biomassa*

Published by the
Institute of Chemistry of the Federal
University of Mato Grosso do Sul
Campo Grande, Brazil

www.orbital.ufms.br

Orbital - Vol. 6 No. 2 - April-June 2014

Table of Contents

FULL PAPERS

<u>Caracterização de MP2,5 e MP10 em Ar Ambiente de Estacionamento Fechado de Estabelecimento Comercial em Londrina-Paraná</u>	
<i>Jurandir Pereira Pinto, Leila Droprinchinski Martins, Fabio Cal Sabino, Ismael Rodrigues Amado, Maria Cristina Solci</i>	75-81
<u>Teores de Elementos Minerais e Caracterização Física da Uva Isabel (<i>Vitis labrusca</i> L.) Produzida em Boa Vista/RR</u>	
<i>Magda Márcia Becker, Teresa Maria Fernandes de Freitas Mendes, Carlos Alberto de Souza Junior</i>	82-86
<u>Acoustical Studies of Molecular Interactions in the Solution of Methyl Cobalamine Drug at Different Temperatures and Concentrations</u>	
<i>Ritesh R. Naik, Sheshrao V. Bawankar</i>	87-92
<u>Cálculo do Volume Molar de um Gás de van der Waals em SCILAB: o Método Newton-Raphson na Resolução de um Problema Físico-Químico</u>	
<i>Diogenes Filho, Antonio Alves de Melo Filho</i>	93-100

REVIEWS

<u>Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa</u>	
<i>Paulo Marcos Donate</i>	101-117

SHORT COMMUNICATIONS

<u>Molecular Iodine: Efficient Catalyst for the Synthesis of Baylis-Hillman adducts</u>	
<i>Digambar D. Gaikwad, Hussain Sayyed, Rajendra P. Pawar, Mazahar Farooqui</i>	118-121



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 3.0 License](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Caracterização de MP_{2,5} e MP₁₀ em Ar Ambiente de Estacionamento Fechado de Estabelecimento Comercial em Londrina-Paraná

Jurandir P. Pinto*^a, Leila Droprinchinski Martins^b, Fabio Cal Sabino^a, Ismael Rodrigues Amado^a, Maria Cristina Solci^a

^aUniversidade Estadual de Londrina, Rod. Celso Garcia Cid, Km 380, Londrina-PR, Brasil.

^bUniversidade Federal Tecnológica do Paraná – Av. dos Pioneiros, 3131, Londrina-PR, Brasil

Article history: Received: 12 February 2014; revised: 13 May 2014; accepted: 05 June 2014. Available online: 15 July 2014.

ABSTRACT: In order to investigate the concentration profile of PM in different aerodynamic sizes of the atmosphere threatened by light duty traffic, samples of PM (PM_{2.5} and PM₁₀) were collected in a closed business parking lot, where only light duty vehicles move at low speed. Four sampling periods (in June and December of 2011 and 2012) were performed. Size-segregated PM samples were collected using: i) cyclone (URG) to PM_{2.5}; and ii) Low-Vol to PM₁₀. Filters were weighed using a microbalance with sensitivity of 1 µg (AX 26, Mettler-Toledo Inc., Highstown, NJ). The average concentrations for PM_{2.5} and PM₁₀ obtained in June 2011 were 41.9 ± 10.1 mg m⁻³ and 56.4 ± 12.6 mg m⁻³, respectively. For December 2011, average concentrations were 30.6 ± 11.7 mg m⁻³ for PM_{2.5} and 52.8 ± 12.7 mg m⁻³ for PM₁₀. In June 2012 the average values were 39.6 ± 9.1 mg m⁻³ for PM_{2.5} and 71.4 ± 10.9 mg m⁻³ for PM₁₀. In December 2012, the average concentrations were 21.3 ± 7.2 mg m⁻³ for PM_{2.5} and 49.9 ± 10.6 mg m⁻³ for PM₁₀. The PM_{2.5}/PM₁₀ ratios with values between 0.42 and 0.75 show the variability of the emissions of the Brazilian light duty fleet and contribution of fugitive emissions.

Keywords: airborne particulate matter; inhalable particles; vehicular emissions

1. INTRODUÇÃO

Em grandes centros urbanos com alta densidade populacional e elevadas emissões veiculares e industriais, a qualidade do ar vem sofrendo um processo de degradação devido ao aumento de poluentes na atmosfera [1].

A qualidade do ar tem sido motivo de preocupação em muitas regiões do planeta onde concentrações de poluentes excedem os critérios de padrões de qualidade, particularmente em países em desenvolvimento. O material particulado em suspensão na atmosfera (MP) é reconhecido como um dos principais poluentes com impacto negativo sobre a saúde humana e, portanto, medidas regulatórias são mundialmente introduzidas a fim de controlar os níveis de MP com tamanho aerodinâmico médio inferiores a 10 µm (MP₁₀) e 2,5 µm (MP_{2,5}). No entanto, institucionalmente a fim de criar programas e estratégias eficazes para a redução da concentração de MP no ar ambiente é necessário dispor de

informações sobre as suas fontes e respectivas contribuições [2].

O MP pode ser classificado em relação ao tamanho da partícula como material particulado total em suspensão (PTS), cujas partículas possuem diâmetro aerodinâmico de até 100 µm; o MP inalável (MP₁₀) com diâmetro aerodinâmico < 10 µm que é ainda subdividido em fração fina com tamanho até 2,5 µm (MP_{2,5}) e fração grossa com partículas de tamanho entre 2,5 e 10 µm (ou MP_{2,5-10}) [3]. Atualmente ainda são considerados os ultrafinos (>0,001 e <0,1 µm) e na moda de acumulação (> 0,1 µm e <2 µm).

O material particulado atmosférico tem origem natural e antrópica quando emitidos diretamente das fontes e podem ser formados na atmosfera através do processo de conversão gás-partícula [4]. As principais fontes primárias antrópicas de emissão de MP para a atmosfera são os veículos automotores, os processos industriais, a queima de biomassa, entre outros. O MP pode formar-se na atmosfera a partir de gases como dióxido de enxofre (SO₂), óxidos de nitrogênio (NO_x)

*Corresponding author. E-mail: jurandir@uel.br

e compostos orgânicos voláteis (COV), que são emitidos principalmente em atividades de combustão, transformando-se em partículas como resultado de reações químicas no ar [5].

O MP resultante da emissão veicular pode ser dividido em duas categorias: partículas primárias que são emitidas diretamente da abrasão mecânica ou formadas no interior do motor e na exaustão do veículo e o material particulado secundário que é formado na atmosfera nos processos de conversão gás-partícula envolvendo precursores gasosos emitidos pela exaustão. Partículas resultantes da exaustão veicular (primárias ou secundárias) são predominantemente no tamanho sub micrométrico ($MP_{2,5}$). Por outro lado, o MP proveniente do desgaste mecânico de freios, pneus e superfície das estradas é principalmente encontrado na faixa de partículas grossas. O MP grosso tende a depositar-se e acumular-se nas superfícies pavimentadas e no solo. Estas partículas não permanecem depositadas em um só lugar por muito tempo, ressuspendem-se facilmente e voltam para a atmosfera, contribuindo significativamente na quantidade de espécies no ar, principalmente em áreas urbanas [6].

A soma da contribuição de diferentes fontes faz com que a concentração do MP varie de acordo com vários fatores, incluindo localidade (número e tipos de fontes), estações do ano, hora do dia, condições meteorológicas e o uso e ocupação do solo. Nas cidades onde em geral a emissão veicular é a principal fonte de poluentes existe uma necessidade real de adoção de estratégias destinadas a melhorar a qualidade do ar. Tais estratégias podem envolver reduções globais nas emissões veiculares e o uso de combustíveis reformulados, bem como agestão, inspeção e manutenção de veículos utilizados para o transporte público [7-9].

Os veículos automotores no Brasil são responsáveis por 40% das emissões de MP e 31% das emissões de dióxido de enxofre (SO_2), enquanto as indústrias são responsáveis por 10% de MP e 67% das emissões de SO_2 [10].

O Brasil tem seus atuais padrões de qualidade do ar estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 003/1990 possuindo padrões apenas para MP_{10} e estabelecendo as concentrações máximas de $150 \mu g m^{-3}$ em 24 horas de amostragem e $50 \mu g m^{-3}$ para a média anual [9]. Para o $MP_{2,5}$ ainda não tem em âmbito nacional um padrão estabelecido, embora este seja mais nocivo à saúde por atingir regiões mais profundas dos pulmões, podendo levar a problemas

respiratórios, cardiovasculares e até câncer [11-16].

Recentemente, pesquisadores criaram um mapa da poluição atmosférica no mundo e publicaram que países como Estados Unidos, Canadá e a maioria dos europeus apresentaram índices mais baixos de poluição por MP com valores médios entre 5 e $20 \mu g m^{-3}$. As nações em desenvolvimento, que estão concentradas na América do Sul, no Norte da África e nas regiões próximas à Índia e à China, apresentaram valores de MP em faixas mais altas, entre 71 e $142 \mu g m^{-3}$ [3].

As emissões de diferentes veículos automotores e combustíveis tradicionalmente utilizados resultam em significativa variação do tamanho e característica das partículas emitidas. As partículas ultrafinas são geradas em grande quantidade pelos motores a diesel, com toxicidade especial devido a sua capacidade em penetrar no sistema cardiovascular e outros órgãos [7, 8, 13, 16]. Estudos epidemiológicos recentes mostraram uma correlação estatística positiva entre as partículas finas e a morbidade e mortalidade humana por doenças cardiopulmonares [14,15, 17, 19].

O uso de biocombustíveis pode interferir na distribuição por tamanho do MP emitido durante o processo de queima como também a composição química das partículas. A utilização de misturas combustíveis no Brasil tem potencial implicação quanto ao impacto das emissões de MP na saúde. A adição de etanol à gasolina altera a distribuição por tamanho do MP especialmente no modo de acumulação ($30 \text{ nm} < D_p < 2,5 \mu m$) e diminui a quantidade de *black carbon* e concentração total em termos de massa do material particulado [20].

No Brasil, desde 2003 os veículos bicombustíveis operam utilizando combustíveis como o gasool (18–25% etanol na gasolina), o etanol anidro e/ou qualquer mistura destes combustíveis [21]. A qualidade do ar nas cidades brasileiras é afetada pela frota veicular que utiliza o diesel/biodiesel, etanol e gasool. Estudos foram publicados mostrando o perfil de compostos orgânicos voláteis (COV) e MP no interior de túneis e estações de transbordo em alguns centros urbanos no Brasil [22-25], no entanto, não há registro de dados quanto à avaliação da concentração de MP grosso e fino emitidos somente por veículos leves em tempo real de operação.

Existem diferentes formas de avaliar as emissões dos veículos. As amostras das emissões podem ser coletadas diretamente dos motores, em

estradas e vias de rodagem, em túneis ou ambientes fechados como estações de transbordo e estacionamentos. As medidas com motores são úteis para caracterizar as emissões de um veículo sob condições controladas e para avaliar a eficiência de motores e dos combustíveis utilizados [26]. Contudo, estas medidas não são representativas das condições reais. Assim, os estudos feitos em túneis e estacionamentos fechados podem fornecer informações reais das emissões veiculares [27]. Outra vantagem ainda é que a mistura de gases e partículas podem ser consideradas de origem primária não sofrendo alterações significativas devido às condições meteorológicas e, conseqüentemente, não sofrendo reações fotoquímicas que ocorrem ao ar livre [28]. No entanto é importante destacar as diferenças no padrão de circulação de veículos em estacionamentos fechados comerciais e túneis, visto que em túneis o material particulado é emitido por diferentes veículos e a variação do tamanho das partículas é importante, pois partículas ultrafinas são geradas em grande quantidade pelo escapamento de motores a diesel, emissões veiculares decorrentes deste processo são bastante complexas, com elevados níveis de MP sendo esta emissão altamente crítica [26]. Sendo assim, para investigar o perfil de concentração do MP em diferentes tamanhos aerodinâmicos presentes na atmosfera impactada pelo tráfego veicular leve, foram coletadas amostras de MP (MP_{2,5} e MP₁₀) em um estacionamento comercial fechado onde circulam somente veículos leves em baixa velocidade. As estimativas das emissões são importantes para mensurar a contribuição de cada fonte, para avaliar o impacto na química atmosférica e qualidade do ar, para formulação de políticas nacionais e internacionais para o controle da qualidade do ar, e

conseqüentemente avaliar a eficácia das políticas de mitigação. Como túneis e estações de transbordo, as instalações de garagens para estacionamento de automóveis é um laboratório que proporciona a avaliação das emissões veiculares refletindo as condições reais das frotas e dos combustíveis utilizados.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Descrição do local de amostragem

O local do estudo foi um estacionamento coberto de um estabelecimento comercial (supermercado) com capacidade de cerca de 450 veículos leves localizados no lado oeste de Londrina, norte do estado do Paraná, sul do Brasil, nas coordenadas 23°08'47'' e 23°55'46''S de latitude e entre 50°52'23'' e 51°19'11''O de longitude. O estacionamento foi selecionado devido às características locais apresentados: local semifechado; circulação de veículos com queima de etanol e mistura gasolina etanol, segurança e instalações para amostragem. O edifício está rodeado por duas grandes avenidas que ainda podem ser fontes externas de poluentes, e também relativamente perto de indústrias de alimentos, Figura 1. O local de amostragem dentro de estacionamento foi escolhido para minimizar uma possível influência externa. O estacionamento foi projetado para ter o tráfego de mão única. O acesso é controlado por cartões numerados que o condutor recebe ao entrar no estacionamento, com uma breve parada, seguido de aceleração. Mesmo em período de maior tráfego, os veículos se movem lentamente no fluxo livre (cerca de 20 km h⁻¹), sem ter que esperar na fila.



Figura 1. Localização do estabelecimento comercial em Londrina.

Campanhas de amostragem

Foram realizadas quatro campanhas de

amostragem sendo as coletas realizadas nos períodos de 14 a 21 de junho 2011, 14 a 21 de dezembro de

2011, 10 a 19 de junho 2012 e 13 a 21 de dezembro de 2012. Os amostradores instalados em ambiente interno (galeria do estacionamento) foram: MP_{2,5} (Ciclones URG) e MP₁₀ (coletor de baixo volume, ZUF, Alemanha). Na montagem dos sistemas coletores foram utilizadas bombas de diafragma, rotâmetros, válvulas de agulha e gasômetro. Os coletores foram posicionados a 1,80 m de altura [24].

Amostragem

O MP foi amostrado sobre filtro de fibra de vidro de 47 mm de diâmetro e 0,5 µm de porosidade (S&S GF 62-C). Foram reservados 10% dos filtros para medida dos brancos de campo. Os filtros foram condicionados em estufa a 80 °C por 4 horas, em seguida foram guardados em dessecador de vidro contendo sílica gel em sala com ambiente controlado, temperatura de 20 °C e umidade relativa do ar a 50 % (±5%) utilizando desumidificador (ARSEC, modelo 200M3-U) até atingir as condições ambientais da sala. Em seguida foram pesados em balança micro analítica (METTLER TOLEDO, modelo AX26) com precisão de 0,001mg e identificados. O tempo de amostragem foi de 12 e 24 horas, as vazões de 540 L h⁻¹ para MP₁₀ e 1002 L h⁻¹ para e MP_{2,5} utilizando válvulas de agulha para o controle da vazão. As vazões foram conferidas diariamente utilizando rotâmetros de esfera (FISCHER & PORTER). Após a amostragem os filtros foram novamente guardados em dessecador na mesma sala por 24 horas e então foram novamente pesados. Para cálculo da massa de MP, o peso final de cada filtro foi subtraído do peso inicial [27].

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Todas as amostras obtidas ao longo das quatro campanhas de amostragem no interior do estacionamento apresentaram massa mensurável maior que os valores de branco de campo.

Na primeira campanha (junho/2011) com tempo de amostragem de 24 horas, foram obtidas 25 amostras sendo 5 amostras diárias de cada coletor e 10 filtros de referência (branco de campo). As demais campanhas foram realizadas com tempo de amostragem de 12 horas compreendendo o período das 09h:00 às 21h:00.

Na segunda campanha realizada em dezembro de 2011 foram obtidas 24 amostras, sendo 8 amostras de cada coletor e 8 filtros branco de campo. A terceira campanha realizada em junho de 2012, foram obtidas

28 amostras, sendo 10 amostras para cada coletor e 8 filtros branco de campo. Na quarta campanha (dezembro/2012) foram obtidas 27 amostras, 9 amostras de cada coletor e 9 filtros branco de campo.

Os brancos de campo apresentaram variação média de massa de 0,15; 0,23; 0,11 e 0,21% nas quatro campanhas.

A Tabela 1 mostra as concentrações do MP_{2,5}e MP₁₀ obtidas no ambiente interno do estacionamento, as temperaturas medias diárias (°C) e a umidade relativa (%), para as quatro campanhas de amostragem.

Para a primeira campanha (inverno de 2011) o intervalo de concentração para o MP_{2,5} foi de 31,6 a 57,9 µg m⁻³ com valor médio de 41,9±10,1 µg m⁻³. Para o MP₁₀ foi obtido o intervalo de concentração 43,9 a 75,2 µg m⁻³ com valor médio de 56,4±12,6 µg m⁻³. Em termos percentuais a fração fina correspondeu a 80% do MP₁₀. Na segunda campanha (verão de 2011) foram obtidos os seguintes valores: MP_{2,5} intervalo de concentração de 12,2 a 43,1 µg m⁻³ com valor médio de 30,7±11,7 µg m⁻³ e para MP₁₀ o intervalo de 27,9 a 69,1 com valor médio de 52,8±12,7 µg m⁻³. Em termos percentuais a fração fina correspondeu a 60% do MP₁₀.

A terceira campanha (inverno de 2012) apresentou as seguintes concentrações diárias de MP_{2,5} e MP₁₀:MP_{2,5}o intervalo de concentração foi de 23,6 a 53,0 µg m⁻³ com valor médio de 39,6 ± 9,1 µg m⁻³; para o MP₁₀ o intervalo de concentração foi de 56,3 a 89,8 com valor médio de 71,4 ± 10,9 µg m⁻³. Em termos percentuais a fração fina correspondeu a 60% do MP₁₀. Para a quarta campanha (verão de 2012) as concentrações obtidas foram: para o MP_{2,5}o intervalo de concentração de 11,3 a 30,5 µg m⁻³ com valor médio de 21,3±7,2 µg m⁻³e para MP₁₀ o intervalo de concentração 30,3 a 65,7 µg m⁻³ com valor médio de 49,9±10,5 µg m⁻³. Em termos percentuais a fração fina correspondeu a 42% do MP₁₀.

A variação das médias diárias pode ser demonstrada pelo coeficiente de variação, isto é, o desvio padrão dividido pela média.

As emissões de MP de veículos em circulação incluem aquelas provenientes diretamente do escapamento e as emissões devido ao desgaste das peças dos veículos como freios, pneus, embreagem e a ressuspensão da poeira do solo. O MP que não provem das emissões do escapamento veicular contribuem principalmente na fração grossa do MP

(MP_{2,5-10}) enquanto que as emissões do cano de escape contribuem predominantemente na fração fina do MP (MP_{2,5}) [29]. No entanto, não há uma distinção muito clara entre as duas fontes e assim a caracterização das emissões pode ser obtida através de algumas observações. A razão entre as massas de MP_{2,5} e MP₁₀ (MP_{2,5}/MP₁₀) permite obter a contribuição do material particulado fino em relação

ao grosso.

Observa-se a mesma tendência em termos de massa para os dias de maior movimentação no estacionamento, enquanto que há diferenças nos perfis principalmente às terças e sábado, quando há maior número de automóveis no interior do estacionamento, terça feira por ser dia promocional e sábado final de semana.

Tabela 1: Concentração em massa de MP_{2,5} e MP₁₀, razão MP_{2,5}/MP₁₀, temperatura média diária (°C) e umidade relativa (%), nos dias 14 a 22 de junho e 14 a 21 de dezembro de 2011, 10 a 19 de junho e 13 a 21 de dezembro de 2012 no interior do estacionamento fechado de estabelecimento comercial em Londrina, Paraná.

		MP _{2,5} ($\mu\text{g M}^{-3}$)	MP ₁₀ ($\mu\text{g M}^{-3}$)	MP _{2,5} /MP ₁₀	TEMPERATURA MÉDIA (°C)	UMIDADE RELATIVA (%)
Junho/2011 inverno	14/06 (TER)	31,6	55,3	0,6	15,9	75,2
	16/06 (QUI)	57,9	75,2	0,8	16,2	77,6
	18/06 (SAB)	42,3	61,2	0,7	19,1	70,7
	20/06 (SEG)	35,2	46,2	0,8	19,1	72,9
	22/06 (TER)	42,4	43,9	0,9	20,4	74,6
	$\bar{x} \pm \sigma$	41,9 ± 10,1	56,4 ± 12,6	$\bar{x} = 0,8$	18,1 ± 2,0	74,2 ± 2,6
Dezembro/2011 verão	14/12 (QUA)	20,8	58,0	0,4	22,6	80,2
	15/12 (QUI)	37,2	54,2	0,7	22,5	53,6
	16/12 (SEX)	29,9	53,9	0,6	22,7	55,4
	17/12 (SAB)	40,2	57,9	0,7	24,2	54,6
	18/12 (DOM)	20,1	41,1	0,5	24,8	48,9
	19/12 (SEG)	12,2	27,9	0,4	25,4	43,1
	20/12 (TER)	41,7	69,1	0,6	27,0	38,3
	21/12 (QUA)	43,1	60,2	0,7	26,5	53,9
$\bar{x} \pm \sigma$	30,7 ± 11,7	52,8 ± 12,7	$\bar{x} = 0,6$	24,4 ± 1,8	53,5 ± 12,4	
junho/2012 inverno	10/06 (DOM)	53,0	89,8	0,6	15,7	92,1
	11/06 (SEG)	31,5	76,2	0,4	19,8	89,5
	12/06 (TER)	32,3	66,5	0,5	19,4	91,4
	13/06 (QUA)	42,5	56,8	0,8	18,2	89,6
	14/06 (QUI)	42,8	78,6	0,5	15,9	95,8
	15/06 (SEX)	43,2	77,9	0,6	15,6	87,9
	16/06 (SAB)	23,6	56,3	0,4	18,3	86,8
	17/06 (DOM)	49,3	80,1	0,6	19,4	83,2
	18/06 (SEG)	33,3	67,9	0,5	17,8	89,7
	19/06 (TER)	44,3	63,7	0,7	17,8	89,8
$\bar{x} \pm \sigma$	39,6 ± 9,1	71,4 ± 10,9	$\bar{x} = 0,6$	17,8 ± 1,6	89,6 ± 3,3	
Dezembro/2012 Verão	13/12 (QUI)	23,2	57,9	0,4	24,8	80,4
	14/12 (SEX)	13,5	50,5	0,3	23,2	90,7
	15/12 (SAB)	30,5	65,7	0,5	22,8	92,1
	16/12 (DOM)	19,8	52,9	0,4	23,6	91,2
	17/12 (SEG)	11,3	30,3	0,3	21,3	94,0
	18/12 (TER)	27,8	58,6	0,5	22,8	82,1
	19/12 (QUA)	30,0	42,4	0,5	25,8	76,1
	20/12 (QUI)	14,3	43,1	0,3	28,0	66,4
	21/12 (SEX)	21,4	48,0	0,4	25,3	82,4
$\bar{x} \pm \sigma$	21,3 ± 7,2	50,0 ± 10,6	$\bar{x} = 0,4$	24,2 ± 2,0	83,9 ± 9,0	

O cálculo das razões pode ser considerado como a assinatura da fonte de emissão da frota veicular leve, o MP atmosférico amostrado no interior do estacionamento teve origem principalmente das emissões recentes dos veículos leves e das emissões devido ao desgaste das peças dos veículos, da

ressuspensão de poeira do solo e com negligenciável contribuição de fontes externas. Para se conhecer a assinatura de material particulado de fontes, requer conhecimento acurado das fontes locais e regionais para se estimar quantitativamente a contribuição de cada uma delas [19].

É evidente que o $MP_{2,5}$ representou uma parte substancial do MP_{10} principalmente nas amostragens realizadas no inverno e verão de 2011 (80 e 60%, respectivamente). Já em 2012, houve um decréscimo da contribuição do $MP_{2,5}$ em relação ao MP_{10} nas mesmas estações do ano (60 e 40%). O aumento da umidade relativa do ar pode explicar esta diferença. O efeito da umidade relativa sobre o tamanho do material particulado atmosférico é muito bem documentado: as partículas deliquescem para formar gotículas em ambientes com umidade relativa elevada influenciando a sua distribuição por tamanho [19]. Variações nas concentrações do MP grosso em locais fechados podem ainda ser afetadas pelo tipo de pavimentação e limpeza local. A limpeza de vias podem reduzir 10% da poeira ressuspensa do solo [19]. No entanto esta informação não foi obtida ao

longo das amostragens.

Na Figura 2 são comparados os perfis de concentração dos $MP_{2,5}$ e MP_{10} . Observa-se a mesma tendência em termos de massa para os dias de maior movimentação enquanto que há diferenças nos perfis principalmente às segundas, quartas e quintas-feiras quando há menor número de automóveis no interior do estacionamento. Comparação entre dados obtidos em diferentes lugares deve ser realizada com cautela, principalmente em ambientes urbanos onde fatores locais influenciam nas características do MP atmosférico. Experimentos realizados em túnel com circulação e veículos leves em São Paulo encontraram concentração média de $MP_{2,5}$ de $52 \mu\text{g m}^{-3}$ similarmente aos valores encontrados neste trabalho, embora as condições de circulação dos veículos leves sejam diferentes nos locais [30].

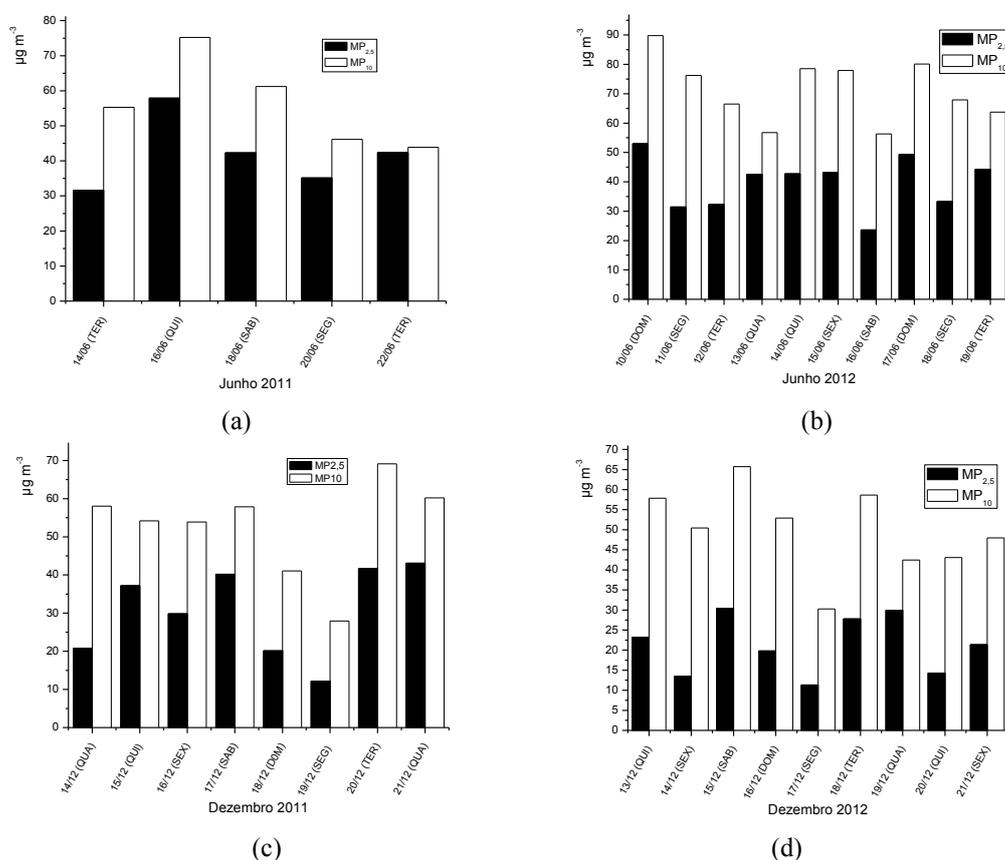


Figura 2. Concentração em massa de $MP_{2,5}$ e MP_{10} , (a) dias 14 a 22 de junho de 2011, (b) 14 a 21 de dezembro de 2011, (c) 10 a 19 de junho 2012, (d) 13 a 21 de dezembro de 2012 no interior do estacionamento fechado de estabelecimento comercial em Londrina, Paraná.

Não há na literatura resultados obtidos para material particulado em estacionamentos comerciais fechados, onde circulam veículos leves que possam ser comparados aos resultados obtidos neste trabalho.

4. CONCLUSÃO

Amostras de $MP_{2,5}$ e MP_{10} foram coletadas no interior de um estacionamento de estabelecimento comercial em Londrina, Paraná em junho e dezembro

de 2011 e 2012. Os dados foram divididos em quatro campanhas e analisados. Foram obtidas 104 amostras incluindo os brancos de campo em 32 dias de amostragem. Nesse período ocorreram variações de umidade relativa e temperatura no ambiente. As concentrações de MP₁₀ foram maiores em junho de 2012 (inverno). A contribuição do MP_{2,5} em relação ao MP grosso foi maior nos meses de 2011. Já nos meses de 2012 devido ao aumento da umidade relativa do ar ambiente ocorreu uma diminuição na fração do MP fino em relação ao MP₁₀ provavelmente devido à alteração na distribuição de tamanho das partículas em elevada umidade. O MP atmosférico no interior do estacionamento tem origem principalmente das emissões recentes dos veículos leves e das emissões devido ao desgaste das peças dos veículos, da ressuspensão de poeira do solo e com negligenciável contribuição de fontes externas ou de transporte a longas distâncias. As razões MP_{2,5}/MP₁₀ com valores médios entre 0,40 e 0,80 mostram a variabilidade das emissões da frota veicular brasileira e da contribuição de emissões consideradas fugitivas. Para melhor compreensão sobre as emissões de veículos leves da frota brasileira, a composição química do MP em relação à distribuição por tamanho está sendo obtidas através da condução de experimentos em tempo real.

5. AGRADECIMENTO

Este trabalho foi financiado pelo CNPq/INCT de Energia e Ambiente, PROPPG-UEL, CAPES e Fundação Araucária, Paraná, Brasil.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] George, M. P.; Kaur, J. B.; Ashish, S.; Mishra, S. *Pollution Effects & Control* **2013**, *1*, 1. [[CrossRef](#)]
- [2] Pant, P.; Harrison, R. M. *Atmospheric Envir.* **2012**, *49*, 1. [[CrossRef](#)]
- [3] Marques, R.; Santos, E. S. *Revista Brasileira de Geografia Médica e da Saúde* **2012**, *8*, 115.
- [4] Seinfeld, J. H.; Pandis, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 2nd edition, New York: J. Wiley, 2006.
- [5] Oanh, K. N. T.; Kongpran, J.; Hang, N. T.; Parkpian, P.; Hung, N. T. Q.; Lee, S. B.; Bae, G. N. *Atmospheric Envir.* **2013**, *77*, 674. [[CrossRef](#)]
- [6] Pio, C.; Mirante, F.; Oliveira, C.; Matos, M.; Caseiro, A.; Oliveira, C.; Querol, X.; Alves, C.; Martins, N.; Cerqueira, M.; Camões, F.; Silva, H.; Plana, F. *Atmospheric Envir.* **2013**, *71*, 15. [[CrossRef](#)]
- [7] CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, Maio, 2008.
- [8] Martins, L. D.; Andrade, M. F. *The Open Atmospheric Science Journal* **2008**, *2*, 131. [[CrossRef](#)]
- [9] Yan, F.; Winijkul, E.; Jung, S.; Bond, T. C.; Streets, D. G. *Atmospheric Envir.* **2011**, *45*, 4830. [[CrossRef](#)]
- [10] CONAMA/N.º 003 de 28 de junho de 1990.
- [11] Fajersztajn, L.; Veras, M.; Barrozo, L. V.; Saldiva, P. *Nat. Rev. Cancer* **2013**, *13*, 674. [[CrossRef](#)]
- [12] Myung, C. L.; Park, S. *International Journal of Automotive Technology* **2012**, *13*, 9. [[CrossRef](#)]
- [13] Massey, D. D.; Kulshrestha, A.; Taneja, A. *Atmospheric Envir.* **2013**, *67*, 278. [[CrossRef](#)]
- [14] Massey, D.; Kulshrestha, A.; Masih, J.; Taneja, A. *Building and Envir.* **2012**, *47*, 223. [[CrossRef](#)]
- [15] Duvall, R. M.; Norris, G. A.; Burke, J. M.; Olson, D. A.; Vedantham, R.; Williams, R. *Atmospheric Envir.* **2012**, *47*, 491. [[CrossRef](#)]
- [16] Hu, T.; Cao, J.; Shen, Z.; Wang, G.; Lee, S.; Ho, K. *Aerosol Air Qual. Res.* **2012**, *12*, 951 [[CrossRef](#)]
- [17] Ostro, B. D.; Hurley, S.; Lipsett, M. J. *Environ. Res.* **1999**, *81*, 231. [[CrossRef](#)]
- [18] Pope III, C. A.; Dockery, D. W. *J. Air Waste Manage. Assoc.* **2012**, *56*, 709. [[CrossRef](#)]
- [19] Sacks, J. D.; Stanek, L. W.; Luben, T. J.; Johns, D. O.; Buckley, B. J.; Brown, J. S.; and Ross, M. *Environ. Health Perspect.* **2011**, *119*, 446. [[CrossRef](#)]
- [20] Freitas, A. M.; Solci, M. C. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1750. [[CrossRef](#)]
- [21] Walter, A.; Galdos, M. V.; Scarpore, F. V.; Leal, M. R.; L. V.; Seabra, J. E. A.; Cunha, M. P.; Picoli, M. C. A.; Oliveira, C. O. F.; *WIREs Energy and Environment* **2014**, *3*, 70. [[CrossRef](#)]
- [22] Vasconcellos, P. C.; Carvalho, L. R. F.; Pool, C. S. J. *Braz. Chem. Soc.* **2005**, *16*, 1210. [[CrossRef](#)]
- [23] Pereira, P. A. P.; De Andrade, J. B.; Miguel, A. H. J. *Environ. Monit.* **2002**, *4*, 558. [[CrossRef](#)]
- [24] Pinto, J. P.; Solci, M. C. *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 928. [[CrossRef](#)]
- [25] Martins, L. D.; Silva Júnior, C. R.; Solci, M. C.; Pinto, J. P.; Souza, D. Z.; Vasconcellos, P. C.; Guarieiro, A. L. N.; Guarieiro, L. L. N.; Sousa, E. T.; Andrade, J. B. *Environ. Monit. Assess.* **2012**, *185*, 2663. [[CrossRef](#)]
- [26] Mkoma, S. L.; Rocha, G. O.; Regis, A. C. D.; Domingos, J. S. S.; Santos, J. V. S.; Andrade, S. J.; Carvalho, L. S.; Andrade, J. B. *Fuel* **2014**, *115*, 109. [[CrossRef](#)]
- [27] Luhana, L.; Sokhi, R.; Warner, L.; Mao, H.; Boulter, P.; McCrae, I.; Wright, J.; Mosborn, D. *Eur. Comm., [Rep.] EUR* **2004**, *2*, 103.
- [28] Guarieiro, L. L. N.; Vasconcellos, P. C.; Solci, M. C. *Rev. Virtual Quim.* **2011**, *3*, 434. [[Link](#)]
- [29] Pant, P.; Harrison, R.; *Atmospheric Envir.* **2013**, *77*, 78. [[CrossRef](#)]
- [30] Brito, J.; Rizzo, L. V.; Herckes, P.; Vasconcello, P. C.; Caumo, S. E. S.; Fornaro, A.; Ynoue, R. Y.; Artaxo P.; Andrade, M. F. *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13*, 20839. [[CrossRef](#)]

Teores de Elementos Minerai s e Caracterizaçã o Física da Uva Isabel (*Vitis labrusca* L.) Produzida em Boa Vista/RR

Magda Márcia Becker*, Teresa Maria F. de Freitas Mendes, Carlos Alberto de Souza Junior

Universidade Federal de Roraima, Centro de Ciências e Tecnologia. Avenida Venezuela SN - Jardim Floresta. CEP 69300-000. Boa Vista, Roraima, Brasil.

Article history: Received: 19 May 2014; revised: 19 June 2014; accepted: 22 June 2014. Available online: 15 July 2014.

Abstract: The Roraima viticulture began in 2003 with the creation of the Vale do Rio Branco project, in which the cultivation of grapes was enlarged for a commercial production. However, no information has been found in literature about the mineral content of grapes produced. Considering the essentiality and importance of this information for human nutrition, quantification of species K by flame photometry and Ca, Fe and Zn by flame atomic absorption spectrometry in pulps of grapes of the Isabel, *Vitis labrusca* L. variety, cultivated in Boa Vista/RR has been realized, as well as determination of the physical characteristics of the grape bunches and berries. The determinations' results indicate that K had the highest concentration, followed by Ca, Fe and Zn, being similar to the data, described in other literature sources, except for Ca, which showed smaller, indicating an intervention demand of culture methods employed to optimize the absorption of this species by vines. The consumption of Isabel grape can contribute to the achievement of the adequate intake recommendations of mineral elements. The results of the physical characterization let us classify Isabel grape bunches to very small, loose and green stalks. Overall, this study reveals new data about the physical characteristics and mineral composition present in Isabel grape grown in Boa Vista/RR.

Keywords: viticulture; mineral contents; metallic species; atomic spectrometry

1. INTRODUÇÃO

A uva é uma das frutas mais antigas utilizadas na alimentação humana e no tratamento e prevenção de doenças, sendo seus primeiros registros datados desde as civilizações primitivas [1]. Vários estudos vêm sendo desenvolvidos no sentido de comprovar resultados empíricos do poder curativo deste alimento, em que a presença de nutrientes, tais como os minerais, certamente justifica tais efeitos medicinais [2].

Os minerais, no organismo humano, compõem os tecidos corpóreos, atuam como ativadores e reguladores de enzimas e controlam os impulsos nervosos e o balanço ácido-base do organismo. Trata-se de um nutriente essencial uma vez que não pode ser sintetizado pelo organismo humano e, portanto, deve ser ingerido em forma de alimentos, sendo, geralmente, as frutas suas fontes [3].

A composição mineral da uva depende da natureza do solo e dos métodos de cultivo empregados nos parreirais e o seu conhecimento pode indicar

alterações fisiológicas e desequilíbrios nutricionais das videiras. Além destes aspectos, o conhecimento da concentração de minerais é fundamental para o controle da qualidade e a segurança dos alimentos, bem como para a avaliação e adequação da ingestão destes nutrientes pela população.

Existem muitos relatos na literatura, referentes à composição mineral de uvas de várias espécies, cultivadas em diversos locais e regiões e determinadas por diferentes técnicas e métodos analíticos [4-12], cuja escolha depende da disponibilidade do instrumento, da espécie a ser determinada, da sua concentração, quantidade de amostra disponível, do custo, tempo, exatidão e precisão requeridos para as análises. No entanto, não existem relatos científicos do teor mineral da uva produzida no estado de Roraima.

Em Roraima, a viticultura iniciou-se em 2003 e apresenta perspectivas promissoras, uma vez que a região se encontra em uma posição geográfica estratégica, junto aos mercados internacionais e apresenta clima quente e úmido com duas estações

*Corresponding author. E-mail: magda.becker@hotmail.com

climáticas, que, aliadas ao manejo da irrigação e a realização de podas programadas, auxiliam o viticultor no conhecimento das datas de colheita [13].

Deste modo, este trabalho tem vistas à determinação das concentrações dos minerais Ca, Fe e Zn por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS) e K por fotometria de chama (FOC) em uvas da variedade Isabel (*Vitis labrusca* L.) cultivada em Boa Vista/RR, considerando a essencialidade e a toxidez destes minerais nos limites de tolerância fisiológicos, bem como realizar uma caracterização física através dos parâmetros: massa do cacho, número de bagas por cacho, massa do engajo, massa da baga, comprimento e largura da baga, número de sementes por baga e massa das sementes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi coletado aproximadamente 0,5 Kg de cachos de uvas Isabel (*Vitis labrusca* L.) na região do Carrapato, a 12 km da zona urbana da cidade de Boa Vista/RR, em um vinhedo de aproximadamente 1,5 ha, formado de pé franco e conduzido por sistema de latada em um espaçamento de 1,30 m entre as plantas e 3,70 m entre fileiras. As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, rotuladas e transportadas em caixa térmica refrigerada ao Laboratório de Grãos e Águas da Universidade Federal de Roraima.

No laboratório, os cachos de uvas foram lavados abundantemente com água corrente e

mergulhados em água ultrapurificada. Em seguida foram selecionadas bagas sadias e maduras, as quais foram processadas em liquidificador, filtradas em peneira (1 mm), retirados 5 g, em triplicata, em cadinhos de porcelana, desidratadas em estufa a 56 ± 2 °C por 10 h, resfriadas por 1 h em dessecador e submetidas a um programa de aquecimento em forno mufla (Quimis, modelo Q.318.24), cujo aquecimento foi iniciado a 50 °C, com elevação da temperatura de 50 °C a cada 15 min até atingir 539 ± 14 °C, em que permaneceram até a completa calcinação. As cinzas foram dissolvidas com 2 mL de ácido nítrico (HNO₃) a 50 % (v/v) e diluídas para 50 mL.

As determinações dos minerais Ca, Fe e Zn foram realizadas por FAAS (Perkin Elmer, modelo AAnalyst 200) na Embrapa/RR nas condições apresentadas na Tabela 1 e K por FOC (Fotômetro Digimed, modelo DM 61, com vazão de nebulização de 6 mL min⁻¹ e ar-GLP como oxidante-combustível) no Laboratório de Grãos e Águas da Universidade Federal de Roraima. As curvas analíticas foram definidas a partir da diluição das soluções padrão de 1000 mg L⁻¹ de Ca, Fe, K e Zn a 2 % de HNO₃ (v/v).

As características físicas de um total de 3 cachos e de 10 bagas/cacho foram analisadas através dos parâmetros massa média dos cachos, engajos, bagas e sementes, largura e comprimento médio das bagas e número médio de bagas/cacho e sementes/bagas, tendo como instrumento de medida fita métrica e balança analítica (Shimadzu, modelo AX200).

Tabela 1. Condições gerais de operação do FAAS.

Espécie/abertura da fenda (nm)/ *(nm)	Ca/0,7/422,67; Fe/0,2/248,33; Zn/0,7/213,86;
Vazão dos Gases (L min ⁻¹)	Ar-Acetileno: 10,00-2,50
Vazão de nebulização	8 mL min ⁻¹
Lâmpadas de Cátodo Oco	Multielementar: Al/Ca/Cu/Fe/Mn/Si/Zn. Monoelementar: Ca
Corretor de fundo	Lâmpada de Deutério

* = comprimento de onda

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de minerais totais (cinzas), em porcentagem, presentes na polpa da uva Isabel com seu respectivo desvio padrão relativo (RSD), bem como os limites de detecção (LODs) e os limites de quantificação (LOQs) em mg L⁻¹ para os minerais determinados por FAAS para um número de

determinações igual a 10 são apresentados na Tabela 2.

A composição mineral da polpa da uva Isabel *in natura*, em mg 100g⁻¹, com seus respectivos RSDs e a sua Ingestão Diária Recomendada (IDR), em mg dia⁻¹, para um adulto sadio são apresentados na Tabela 3.

Tabela 2. Cinzas (%) com seu respectivo RSD, bem como os LODs e LOQs determinados por FAAS em mg L⁻¹ (n=10).

Mineral	Cinzas % (RSD)	LOD	LOQ
Ca	0,53 (4,99)	2,30x10 ⁻²	3,23x10 ⁻³
Fe		2,90x10 ⁻²	7,64x10 ⁻³
K		ND	ND
Zn		3,10x10 ⁻³	8,57x10 ⁻³

ND: Não Determinado

Tabela 3. Composição mineral (mg 100g⁻¹) da uva Isabel e suas recomendações para a alimentação humana (mg dia⁻¹).

Mineral	mg mineral / 100 g uva (RSD)	IDR (mg dia ⁻¹)
Ca	3,09 (10,07)	1000 ^[15]
Fe	0,37 (9,12)	14 ^[15]
K	199,54 (7,36)	3510 ^[21]
Zn	0,04 (8,61)	7 ^[15]

O Ministério da Saúde, por meio da Secretaria de Vigilância Sanitária, estabelece o regulamento técnico referente à informação nutricional complementar de alimentos produzidos, embalados e comercializados, em que classifica um alimento como fonte em um determinado mineral quando 100 g do alimento sólido apresenta de 15 a 29 % dos valores estabelecidos para a sua IDR e como um alimento de alto teor, quando apresentar mais que 30 % [14].

Segundo a IDR de minerais e a classificação feita por [15], a uva Isabel deste estudo não pode ser considerada uma fonte ou um alimento de alto teor nos minerais estudados, uma vez que nem 15 % das necessidades diárias de um indivíduo adulto são atendidas com a ingestão de 100 g da uva *in natura*. Deste modo, é sugerido que dietas à base deste alimento sejam complementadas por outros alimentos considerados fontes em minerais, uma vez que a uva Isabel possui concentrações reduzidas já esperadas destes nutrientes.

Os resultados das determinações de minerais (Tabela 3) apontam que o K apresentou a maior concentração, seguido por Ca, Fe e Zn.

Uma vez que o K constitui um macronutriente, as plantas o absorvem mais e, portanto, encontra-se em maior presença nos frutos. Em fontes citadas os teores de K também se apresentam em maior concentração em relação aos demais minerais, sendo observada certa concordância entre essas concentrações independente da variedade de uva e a região de cultivo [4-11]. Na agricultura o K é empregado principalmente na composição dos fertilizantes (NPK), pois atua no crescimento das plantas, na síntese e ativação enzimática. No corpo

humano, o potássio é o principal cátion intracelular que regula, junto com o Na⁺, o equilíbrio da água no organismo e o ritmo cardíaco e atua no funcionamento do sistema nervoso, dos órgãos dos sentidos e dos músculos [16,17].

A concentração de Ca presente na uva estudada é inferior à de algumas referências [4-9] evidenciando a carência deste mineral no meio de cultivo dos parreirais, sendo necessárias fertilizações com esta espécie, a qual é indispensável na germinação e crescimento das videiras, uma vez que, dentre outras funções, integra a parede celular vegetal e auxilia na movimentação de ácidos graxos. Além disso, a ingestão de Ca pelo organismo humano proporciona a formação de ossos, dentes e tecidos auxiliando também para o crescimento, a manutenção de funções do organismo e a reprodução [18].

Os teores obtidos para o Fe e Zn estão dentro da faixa de concentração relatada na literatura consultada. Nos vegetais o Fe atua na síntese de clorofila, citocromo e ferridoxina, enquanto que em seres humanos atua na formação de enzimas responsáveis pela produção de energia, estimula o crescimento, proporciona resistência a enfermidades, sendo o núcleo central da hemoglobina. O Zn, nos vegetais, é um ativador enzimático, no organismo humano auxilia o metabolismo dos carboidratos, na síntese de proteínas, lipídeos e ácidos nucleicos [16,19,20].

De um modo geral, as necessidades diárias dos minerais sob estudo não são atendidas com a ingestão diária de 100 g de uvas, sendo necessária a ingestão de outras frutas, bem como hortaliças para evitar um

quadro de deficiência e suas consequências em um indivíduo adulto saudável.

Além disso, a polpa da uva Isabel cultivada em Boa Vista, Roraima, apresenta semelhanças na composição mineral às uvas de outros estudos para os minerais Fe, K e Zn, no entanto os teores de Ca são inferiores aos dos trabalhos citados.

Os resultados das características físicas determinadas para a uva Isabel são apresentados na

Tabela 4, onde podemos verificar os altos valores obtidos para os RSDs, os quais podem ser minimizados e serem mais representativos se o número de amostras estudadas for maior. Porém, apesar da pequena quantidade de amostras de cachos de uvas, os resultados demonstram uma heterogeneidade natural.

Tabela 4. Características físicas do cacho e da baga da uva Isabel com seu respectivo RSD.

Variáveis	Média (RSD)
Características do Cacho	
Massa do cacho (g)	82,70 (14,76)
Número de bagas/cacho	30,67 (20,75)
Massa do engaço (g)	1,63 (22,37)
Massa do engaço/massa do cacho (%)	2,01 (31,07)
Características da Baga	
Massa da baga (g)	3,05 (20,80)
Comprimento da baga (cm)	1,85 (3,81)
Largura da baga (cm)	1,62 (3,70)
Comprimento/largura da baga	1,14 (0,33)
Número de sementes/baga	1,37 (18,40)
Massa da semente (g)	0,08 (27,52)
Massa da semente/massa da baga (%)	3,00 (0,08)

Quanto às características da baga, os resultados se mostram homogêneos, exceto para a massa da baga, o número de sementes por baga e a massa da semente.

Souza [21], a fim de realizar uma caracterização física comparativa, classifica os cachos das uvas quanto ao seu tamanho como muito pequeno (massa inferior a 801 g), grande (massa entre 801 e 1500 g) e muito grande (massa acima de 1500 g). Além disso, os distingue quanto a compactidade das bagas no cacho como muito compactos, moderadamente compactos, muito cheios, soltos e muito soltos. Considerando esta classificação, os cachos da uva Isabel são muito pequenos, possuem engaços verdes e quanto a compactidade dos cachos se pode notar visivelmente que as bagas estão soltas no cacho.

4. CONCLUSÕES

Através da quantificação dos minerais Ca, Fe, K e Zn nas amostras de uva da variedade Isabel cultivada em Boa Vista, no Estado de Roraima, pode-

se concluir que a inclusão deste alimento na dieta humana pode contribuir para atingir a ingestão diária recomendada de minerais quando complementada com outros alimentos, como frutas e verduras variadas, uma vez que a uva possui pequenas concentrações de minerais previstas, visto as faixas das concentrações próximas das de outros pesquisadores de uvas. No entanto, para o Ca as concentrações obtidas neste estudo se mostraram inferiores às das fontes citadas indicando a carência desta espécie no meio de cultivo e evidenciando a necessidade de intervenção nos métodos de cultura empregados a fim de otimizar a absorção deste elemento pelas videiras haja vista a sua essencialidade.

A caracterização física da uva Isabel permite classificar os cachos como muito pequenos e soltos e com engaços verdes.

De modo geral a uva Isabel possui um conteúdo mineral que exige a complementação para a alimentação humana a fim de manter o bom funcionamento do organismo e os resultados apresentados são novos dados sobre as características físicas e o conteúdo mineral presente na uva Isabel

cultivada em Boa Vista/RR, que certamente contribuirão na formação de uma base de dados dessa matriz.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Teófilo, J. S. C.; Bernardo, G. L.; Silva, E. L.; Proença, R. P. *Rev.Nutr.* **2011**, *24*, 153. [[CrossRef](#)]
- [2] Rizzon, L. A.; LinK, M. *Cienc. Rural.* **2006**, *36*, 689. [[CrossRef](#)]
- [3] Smolin, L. A.; Grosvenor, M. B. Nutrition: science and applications with bloklet package. John Wiley & Sons Inc. 2007, 864.
- [4] Aquarone, E.; Lima, U. de A.; Borzani, W., Alimentos e bebidas produzidos por fermentação. São Paulo: Edgard Blucher, **1983**, 243.
- [5] Wills, R. B. H.; Galfield, H. *Food Technology in Australia.* **1986**, *38*, 118.
- [6] Miller-Ihli, N. J. *J. Alimentos Compos. Anal.* **1996**, *9*, 301. [[CrossRef](#)]
- [7] Rizzon, L. A.; Miele, A.; Meneguzzo, J. *Cienc. Tecnol. Aliment.* **2000**, *20*. [[CrossRef](#)]
- [8] Bampi, M.; Bicudo, M. O. P.; Fontoura, P. S. G.; Ribani, R. H. *Cienc. Rural.* **2010**, *40*. [[CrossRef](#)]
- [9] Franco, G. Tabela de Composição Química dos Alimentos. 9 ed, São Paulo: Atheneu, 2005.
- [10] Tabela Brasileira de Composição de Alimentos. Versão II, 2 ed. Campinas: NEPA-UNICAMP, 2006.
- [11] Teixeira N. F. Nutrição Clínica. Minas Gerais Belo Horizonte, 2002, 42.
- [12] Angelova, V. R.; Ivanov, A. S.; Braikov, D. M. *J. Sci. Food Agric.* **1999**, *79*, 713. [[CrossRef](#)]
- [13] Roraima Agrofrutas. Acesso em julho 2012. [[CrossRef](#)]
- [14] ANVISA. Ministério da Saúde. Resolução 54. Dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre Informação Nutricional Complementar. Diário Oficial da União, Brasília, 13 de nov. 2012. [[CrossRef](#)]
- [15] Brasil. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Regulamento Técnico sobre a Ingestão Diária Recomendada (IDR) de Proteína, Vitaminas e Minerais. Resolução de Diretoria Colegiada - RDC - N° 269 de 2005. [[CrossRef](#)]
- [16] Vaitsman, D. S., Dutra, P. B., Afonso, J. C. Para que servem os elementos químicos. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.
- [17] Lanham-New, S.A.; Lambert, H.; Frassetto, L. *Adv. nutr.* **2012**, *6*, 820. [[CrossRef](#)]
- [18] Batestin, L.; Tacla, R. M. B.; Tiboni, E. B.; Freitas, R. J. S.; Stertz, S. C. Análise de cálcio em diferentes tipos de bebidas. Visão Acadêmica, Curitiba, 2002, *3*, 79.
- [19] Goldhaber, S. B. *Regulatory Toxicology and Pharmacology.* **2003**, *38*, 232. [[CrossRef](#)]
- [20] Teles, V. L. G. Espécies metálicas nas polpas das frutas Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum), Dão (*Ziziphus mauritiana* Lam), Ingá (*Inga edulis* Mart) e folhas do Dão. [Dissertação de Mestrado.] Boa Vista: Brasil: Universidade Federal de Roraima, 2010.
- [21] Souza, J. S. I. Uvas para o Brasil. 2 ed. Piracicaba: FEALQ, 1996, 791.

Acoustical Studies of Molecular Interactions in the Solution of Methyl Cobalamine Drug at Different Temperatures and Concentrations

Ritesh R. Naik*, and Sheshrao V. Bawankar

Department of Chemistry, Jankidevi Bajaj College of Science, Jamnalal Bajaj Marg, Civil Lines Wardha, India

Article history: Received: 16 April 2014; revised: 17 May 2014; accepted: 23 May 2014. Available online: 15 July 2014.

Abstract: In the present study, ultrasonic velocity (U), density (ρ), and viscosity (η) have been measured at frequency 1 MHz in the binary mixtures of methyl cobalamine with water in the concentration range (0.1 to 0.0125%) at 303 K, 308 K, and 313 K using a multi-frequency ultrasonic interferometer. The measured values of density, ultrasonic velocity, and viscosity have been used to estimate the acoustical parameters, namely adiabatic compressibility (β_a), relaxation time (τ), acoustic impedance (z), free length (L_f), free volume (V_f), internal pressure (Π_i), and Wada's constant (W). The obtained results support the complex formation, molecular association by intermolecular hydrogen bonding in the binary liquid mixtures.

Keywords: methyl cobalamine; free volume; acoustical parameters; ultrasonic velocity; adiabatic compressibility; acoustical impedance

1. INTRODUCTION

Ultrasonic waves are used in many applications including plastic welding, medicine, jewelry cleaning, pipe inspection, and nondestructive tests. Within nondestructive tests, ultrasonic waves give us the ability to 'see through' solid / opaque material and detect surface or internal flaws without affecting the material in an adverse manner. It had been identified, about 200 years ago, that dogs could hear ultrasound [1]. This canine ability is often used in police departmental work and by dog trainers. These sound waves are used by bats as a kind of navigational radar for night flying [2]. Even blind people unconsciously develop a similar method by which obstacles are sensed by the reflected echoes of their footsteps or the tapping of a cane. In the field of technology, the waves are being used to measure depth of sea, directional signaling in submarine, and mechanical cleaning of surface soldering [3], and to detect shoals of fish. Acoustical sonograms have become an important medicinal diagnostic tool which is widely used nowadays [4-5]. Ultrasonic waves are used for both diagnosis and therapy. It includes the detection of wide variety of anomalies, such as tumors, bloodless surgery, proper extraction of broken teeth, cardiology, and stone fragmentation [6].

Ultrasound is more sensitive than X-rays in distinguishing various kinds of tissues. It is believed to be less hazardous than X-rays, although possible hazards of ultrasound have not yet been thoroughly explored [7]. The unique feature of sound wave property is that it gives direct and precise information of the adiabatic properties of solution. The data of velocity of sound in very few liquids were available up to 1930. The discovery of interferometry and optical diffraction method improved the investigation, both by qualitative and quantitative means. Most of the information extracted from ultrasonic study of fluids is confined to the determination of hydration number and compressibility [8-9]. The successful application of acoustical methods to physicochemical investigations of solution has become possible after the development of adequate theoretical approaches and methods for precise ultrasound velocity measurements in small volumes of liquids [10-12]. In the present paper, acoustical studies have been studied in water at different temperatures over a wide range of methyl cobalamine concentrations. From the experimental values a number of thermodynamic parameters, namely ultrasonic velocity, adiabatic compressibility, acoustical impedance, relaxation time, free length, free volume, internal pressure,

*Corresponding author. E-mail: ritunaik912@rediffmail.com

Rao's constant, ultrasonic attenuation, cohesive energy, molar volume, and Wada's constant have been calculated. The variation of these parameters with concentration was found to be useful in understanding the nature of interactions among the components [13-16].

2. MATERIALS AND METHODS

Chemicals were purchased from local commercial suppliers and are of laboratory grade. Methyl cobalamine used in the present work was of analytical reagent (AR) grade with a minimum assay of 99.9%. Solutions with different concentrations of methyl cobalamine were prepared by water as solvent. The ultrasonic velocity (U) have been measured in ultrasonic interferometer Mittal Model-F-05 with an accuracy of 0.1%. The viscosities (η) of binary mixtures were determined using Ostwald's viscometer by calibrating with doubly distilled water with an accuracy of ± 0.001 Pa.sec. The density (ρ) of these binary solutions were measured accurately using 25 mL specific gravity bottle in an electronic balance, in a precise and accurate manner. The basic parameters U, η , and ρ were measured at various concentrations (0.0125% to 0.1%) and temperatures (303, 308 & 313 K). The various acoustical parameters were calculated from U, η , and ρ values using standard formulas. On using ultrasonic velocity, density, viscosity, and the following acoustical parameters like adiabatic compressibility (κ) [17], intermolecular free length [18] (L_f), relaxation time [19] (τ), free volume [20] (V_f), internal pressure [21] (Π_i), acoustical impedance [22] (Z), Wada's constant [23] (W), ultrasonic attenuation [24] (α/f^2), Rao's constant [25] (R), molar volume (V_m), and cohesive energy (CE) were calculated by applying the following expressions.

1. Ultrasonic velocity (v): The relation used to determine the ultrasonic velocity is given by,

$$v = f \times \lambda \text{ ms}^{-1}$$

Where, f - Frequency of ultrasonic waves, λ - Wavelength

2. Adiabatic compressibility (κ): Adiabatic compressibility is defined as,

$$\kappa = (1/v^2 \rho) \text{ kg}^{-1} \text{ ms}^2$$

Where, v - Ultrasonic velocity, ρ - Density of the solution.

3. Free volume (V_f): Free volume in terms of the ultrasonic velocity (v) and the viscosity of the liquid

(η) are calculated by formula

$$V_f = (M v / k \eta)^{3/2} \text{ m}^3$$

Where M is the molecular weight and 'k' is a temperature-independent constant equal to 4.28×10^9 for all liquids.

4. Acoustical impedance (Z): The acoustical impedance is computed by the formula

$$Z = v \times \rho \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

5. Free length (L_f): It is calculated by using formula,

$$L_f = (K \sqrt{\kappa})$$

Where K is Jacobson temperature-dependent constant defined as $K = (93.875 + 0.345T) \times 10^{-8}$, and κ = Adiabatic compressibility.

6. Ultrasonic Attenuation (α/f^2): It is calculated by,

$$\alpha/f^2 = 8\pi^2 \eta / 3\rho v^3$$

7. Viscous relaxation time (T): It is calculated by using the relation,

$$\tau = 4\eta / 3\rho v^2$$

8. Rao's Constant (R): Rao's constant is calculated by using formula,

$$R = V \cdot v_3^1 \text{ or } R = \left(\frac{M}{\rho}\right) v_3^1$$

M = Molecular Weight.

9. Wada's constant (W): It was calculated by formula,

$$W = M \cdot \kappa^{-1/7} / \rho$$

10. Internal pressure (Π_i): On using below-cited formula, internal pressure is calculated,

$$\Pi_i = b RT \left[\frac{k \eta}{v}\right]^2 \frac{\rho_3^2}{M_6^7}$$

11. Molar volume: It is the ratio of density & molecular weight.

$$V_m = \frac{\rho}{M}$$

12. Cohesive energy (CE): Cohesive energy is calculated by formula quoted below,

$$CE = \Pi_i V_m$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

The measured values of ultrasonic velocity, density, and related thermo-acoustical parameters like

adiabatic compressibility (β_{ad}), intermolecular free length (L_f), relaxation time (τ), free volume (V_f), internal pressure (Π_i), acoustical impedance (Z), Wada's constant (W), ultrasonic attenuation (α/f^2),

Rao's constant (R), molar volume (V_m), and cohesive energy (CE) of methylcobalamine with water at 303 K, 308 K, 313 K in different concentrations are shown in Figures 1 to 14.

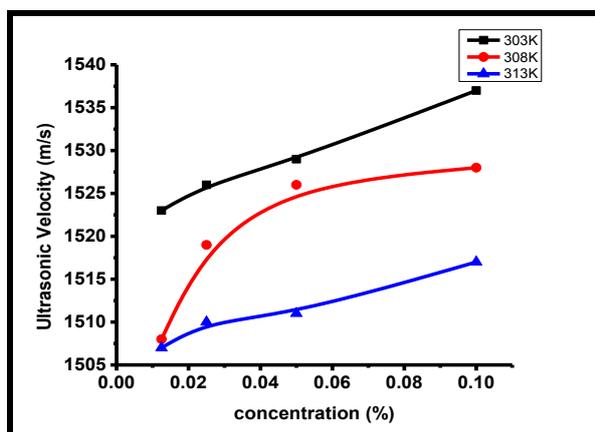


Figure 1: Variation of ultrasonic velocity with concentration and temperature.

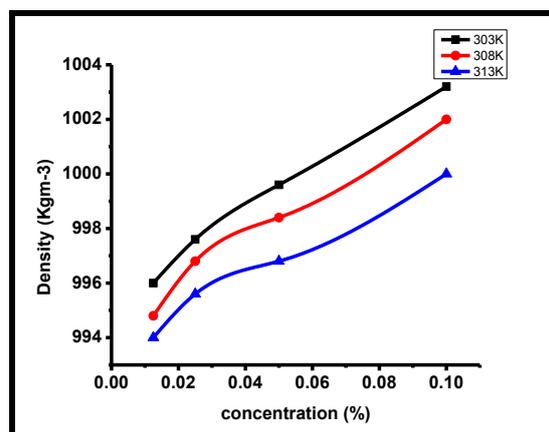


Figure 2: Variation of density with concentration and temperature.

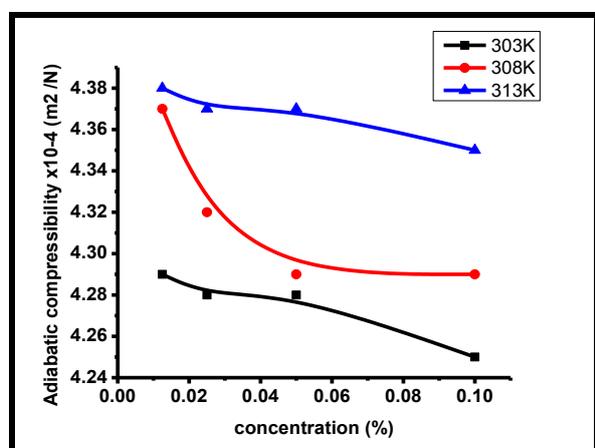


Figure 3: Variation of adiabatic compressibility with concentration and temperature.

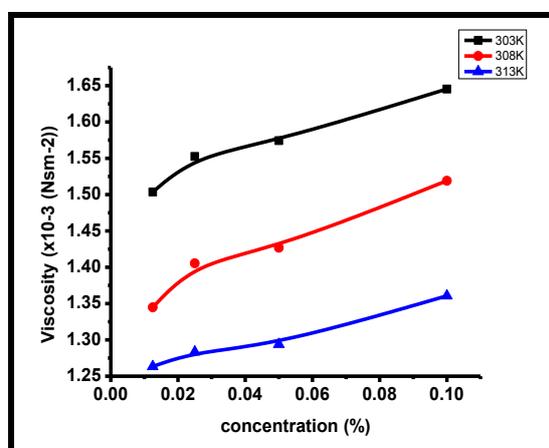


Figure 4: Variation of viscosity with concentration and temperature.

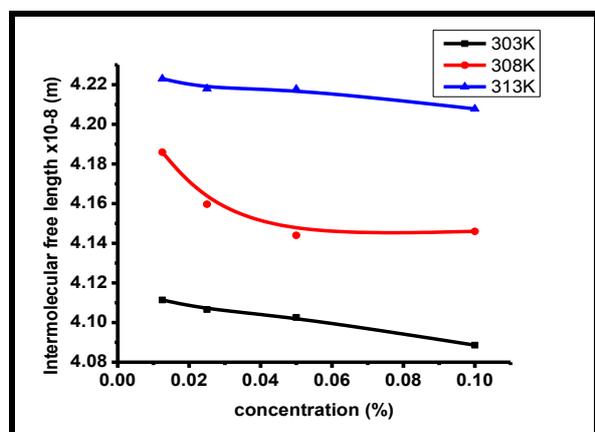


Figure 5: Variation of intermolecular free length with concentration and temperature.

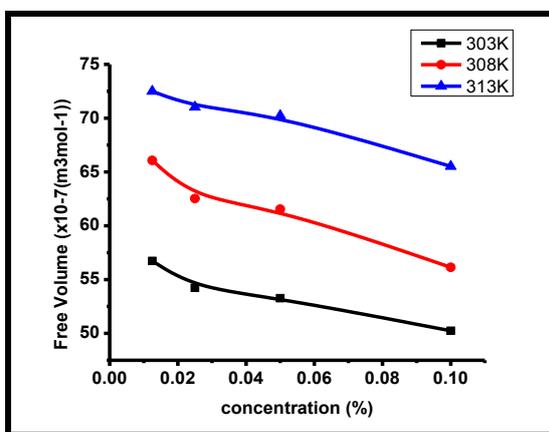


Figure 6: Variation of free volume with concentration and temperature.

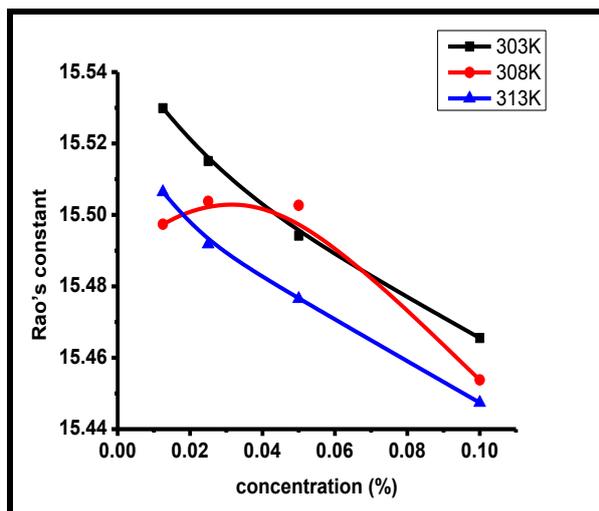


Figure 7: Variation of Rao's constant with concentration and temperature.

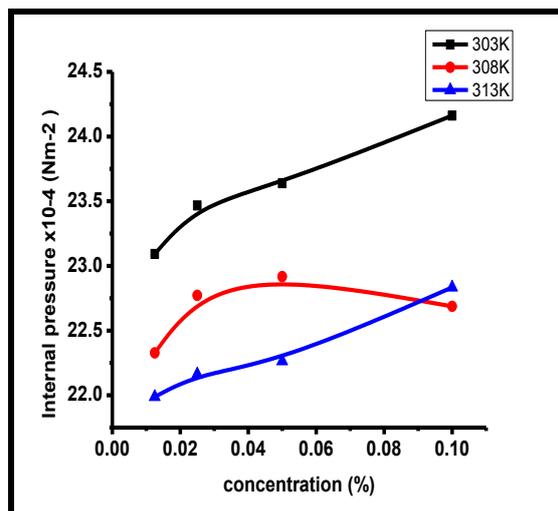


Figure 8: Variation of internal pressure with concentration and temperature.

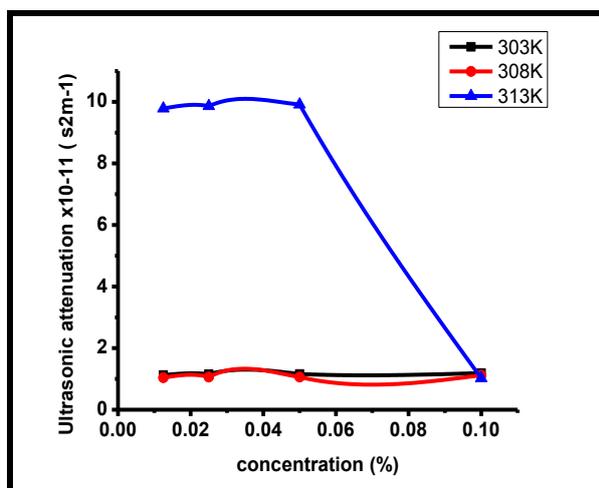


Figure 9: Variation of ultrasonic attenuation with concentration and temperature.

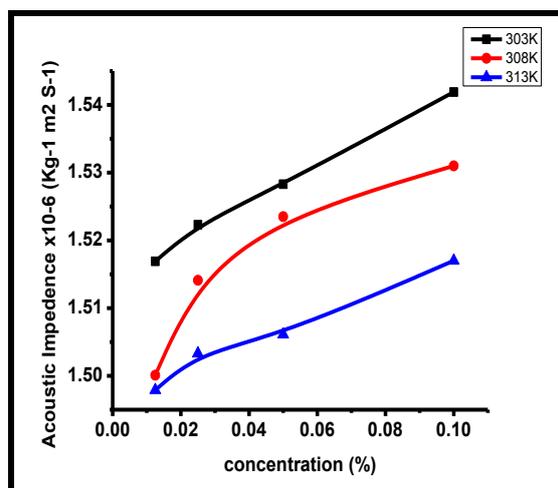


Figure 10: Variation of acoustical impedance with concentration and temperature.

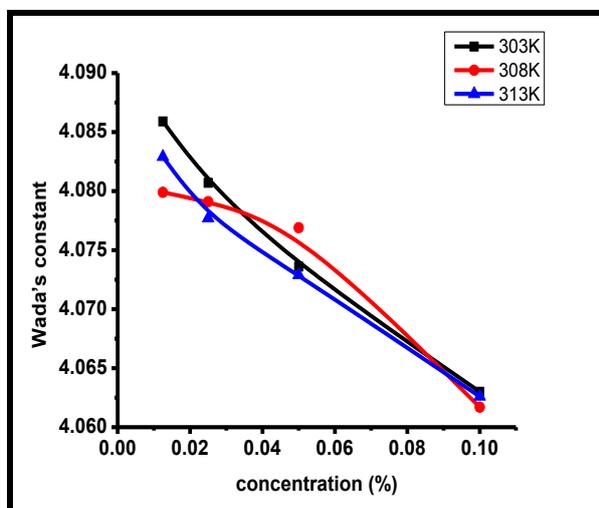


Figure 11: Variation of Wada's constant with concentration and temperature.

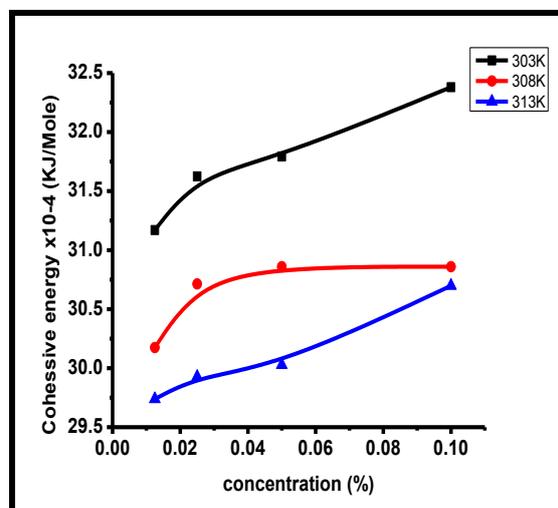


Figure 12: Variation of cohesive energy with concentration and temperature.

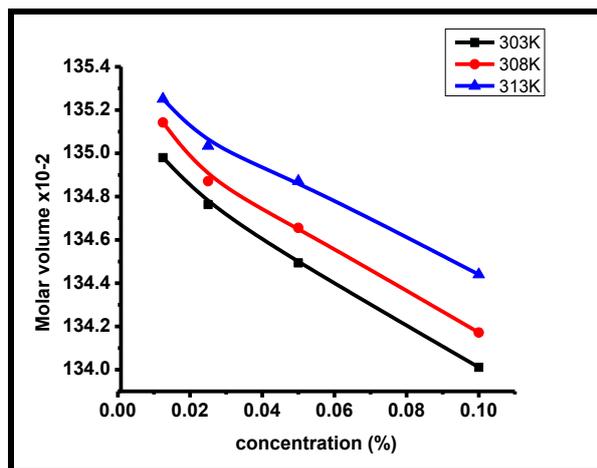


Figure 13: Variation of molar volume with concentration and temperature.

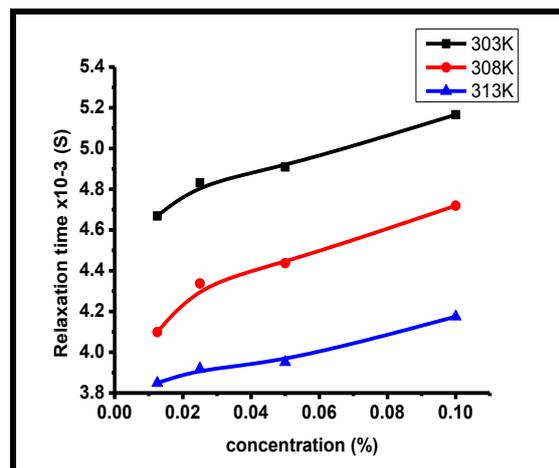


Figure 14: Variation of relaxation time with concentration and temperature.

Ultrasonic velocity and density of the binary mixtures along with thermodynamic values such as adiabatic compressibility, free length, and impedance at different temperature were determined. It is observed that ultrasonic velocity increases with increase in concentration, and this is probably due to solute-solvent interactions. The adiabatic compressibility decreasing with an increase in concentration shows that there is a strong solute-solvent interaction. Acoustical impedance shows a nonlinearly increasing variation with an increase in molar concentration. This indicates the complex formation and intermolecular weak association which may be due to hydrogen bonding. Thus complex formation can occur at these molar concentrations between the component molecules. The opposite trend of ultrasonic velocity and adiabatic compressibility indicates the association among interacting methyl cobalamine and water molecules. In the present system of methyl cobalamine, free length varies nonlinearly with increase in molar concentration which suggests the significant interaction between solute and solvent due to which structural arrangement is also affected. Relaxation time decreases with an increase in concentration. Nonlinear trend of density with concentration indicates the structure-making and breaking property of solvent due to the formation and weakening of H-bonds. The free volume decreases and internal pressure increases with an increase in molar concentration, indicating that there is a weak interaction between solute and solvent molecules. Rao's constant and Wada's constant decrease with increasing concentration, which

indicates that there is a weak interaction between solute and solvent molecules.

4. CONCLUSION

In the present paper the ultrasonic velocity (U), density, viscosity, and acoustical parameters, *viz.* adiabatic compressibility, intermolecular free length, relaxation time, acoustical impedance, attenuation, Rao's constant, molar volume, cohesive energy, and Wada's constant have been measured at different concentrations. The parameters indicate that there is a strong intermolecular interaction between unlike molecules as the concentration of drug solution increases. The molecular interaction decreases with an increase in temperature.

5. ACKNOWLEDGMENTS

The authors are thankful to Department of Chemistry, Jankidevi Bajaj College of Science, Wardha, India, for their kind support in the present research work.

6. REFERENCES AND NOTE

- [1] Gamow, G.; Cleaveland, J. M.; Physics Foundation and Frontier, 3rd ed. Delhi: Prentice Hall of India, 1978, p.155.
- [2] Duncan, T.; Advanced Physics, 2nd Ed. London: J. Murry, 1981, p.215.
- [3] Ameta, S. C.; Punjabi, P. B.; Swarnkar, H.; Chhabra, N.; Jain, M. *J. Indian Chem. Soc.* **2001**, *78*, 627.
- [4] Frizzell, L. A.; Encycl, Appl. Phys. Edr. G.L. Trigg. New York: VCH Publ., 1998, *22*, p.475

- [5] Wells, P. N. T.; Biomedical Ultrasonics, Acad. London, 1977.
- [6] Shrivastava, S. K.; Kailash. *Bull. Mater. Sci.* **2004**, *27*, 383. [\[CrossRef\]](#)
- [7] Scars, F. W.; Zemansky, M. W.; Young, F. D.; College Physics, 4th Ed. London: Addison-Wesley Publishing Co., 1974, p.366.
- [8] Shilo, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 70. [\[CrossRef\]](#)
- [9] Bukin, V. A.; Sarvazyan, A. P. and Passechnic, V. I. *Biofizika*, **1979**, *24*, 61.
- [10] Sahai, R.; Pande, P. C.; Singh, V. *Ind. J. Chem.* **1979**, *18A*, 217.
- [11] Baluja, S.; Oza, S. *Fluid Phase Equilib.* **2001**, 178. [\[CrossRef\]](#)
- [12] Aswar, A. S. *Ind. J. Chem.* **1997**, *36A*, 495.
- [13] Ali, A.; Naine, A. K. *J. Pure Appl. Ultrason.* **1999**, *21*, 31. [\[CrossRef\]](#)
- [14] Aswale, S. S.; Aswale, S. R.; Dhote, A. B.; Tayade, D. T. *J. Chem. Pharm. Res.* **2011**, *3*, 233.
- [15] Dabarse, P. B.; Patil, R. A.; Suryavanshi, B. M. *App. Ultrasonics* **2011**, 233.
- [16] Praharaj, M. K.; Satapathy, A.; Mishra, S.; Mishra, P. R. *J. Chem. Pharm. Research* **2012**, *4*, 1910.
- [17] Varada-Rajulu, A.; Mabu-Sab, P.; *Mater. Sci.* **1995**, *18*, 247.
- [18] Nikam, P. S.; Mehdi, H. *Asian Journal of Chemistry* **1993**, *5*, 319.
- [19] Aswale, S. S.; Aswale, S. R.; Dhote, A. B. *Int. J. Res. Chem. Envir.* **2012**, *2*, 154.
- [20] Prasad, N.; Rajendra, H. J. *Pure Appl. Ultrason.* **2003**, *25*, 25.
- [21] Suryanarayana, V. C.; Pugazhendhi, P. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **1986**, *24*, 406.
- [22] Aswale, S. S.; Aswale, S. R.; Dhote, A. B. *Journal of Natural Sciences* **2013**, *1*, 13.
- [23] Ekka, A. P.; Reddy, V. G.; Singh, P. R. *Acoustica* **1980**, *46*, 341.
- [24] Rajulu-Varada, A.; Sreenivasulu, G.; Raghuraman, S. K. *Indian J. Chem. Technol.* **1994**, *1*, 302.
- [25] Paladhi, R.; Singh, P. R. *Acoustica*, **1990**, *72*, 90.

Cálculo do Volume Molar de um Gás de van der Waals em SCILAB: o Método Newton-Raphson na Resolução de um Problema Físico-Químico

Diogenes Filho*, Antônio A. de M. Filho

Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Roraima. Av. Cap. Ene Garcez, 2413, Bairro Aeroporto. CEP: 69310-000. Boa Vista, RR, Brasil.

Article history: Received: 21 October 2013; revised: 10 May 2014; accepted: 01 July 2014. Available online: 15 July 2014.

Abstract: The use of software in chemical calculations is a constant reality in both laboratories as well as in simulation processes of chemical transformations. Around addition, this publication discusses the use of the computer program in Scilab problems of chemical origin, especially in the case of calculating the molar volume of gas van der Waals forces. Discussions on the results of the use of this program with a view to the tools available for the calculation of a polynomial provide satisfactory conclusions on the use of mathematical methods in Physical Chemistry, especially the Newton-Raphson method.

Keywords: linear approximation; real gas; mathematical method; physical chemistry

1. INTRODUÇÃO

O presente artigo pretende ser uma contribuição aos cálculos de raízes polinomiais que expressam funções de graus maiores ou iguais a três, bem como debate a Físico-Química que utiliza métodos matemáticos em sua resolução. Logo, apresentamos este texto como guia à determinação do volume molar de um gás real por meio dos métodos matemáticos.

Como se pode verificar ao longo do artigo, nosso objetivo é demonstrar como ocorrem as formas de cálculos e métodos, além de indicar estilos mais eficientes de resolução e, portanto, menos trabalhosos. O cálculo estimativo do volume molar do gás de van der Waals, quando utiliza o método de aproximação linear Newton-Raphson, traz consigo a conclusão de quanto um gás real se difere de um gás ideal. A partir disso, tomamos como exemplo o cálculo do volume molar de um gás ideal em comparação ao cálculo numérico e analítico do volume molar do mesmo gás, sob as mesmas condições de temperatura e pressão, porém, interpretado agora como gás de van der Waals.

Neste sentido, antes do cálculo sobre a estimativa do volume molar do gás dióxido de carbono (CO₂), a 500 K e 100 atm, este artigo parte do princípio que o gás comporta-se como um gás real. Baseando-nos nessa condição, obtemos uma equação de terceiro

grau em que as raízes podem ser calculadas analiticamente. O problema com a resolução analítica é que ela contém fórmulas complicadas, ou seja, propomos que a determinação numérica deva ser mais eficaz em relação ao cálculo analítico.

Para finalizar, são feitas algumas considerações sobre o auxílio do software de cálculo numérico SCILAB 5.4.1 em um breve tutorial. Com isso, debatemos sobre a aproximação linear Newton-Raphson, e outro método é discutido em torno da estimativa do volume molar do gás real de van der Waals. Para isso, finalizamos com o algoritmo e os cálculos matemáticos que produzem as conclusões de perfil químico em ambiente de SCILAB.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O método se baseia em uma aproximação linear [1] partindo-se de uma variável V_i , calculada pela Equação de Clayperon, que expressa o volume do gás em condições ideais Equação (1). Matematicamente, em relação à variável que estamos procurando, isto é, o volume molar do gás real (\bar{V}), a aproximação inicial é obtida por conjectura e em nosso caso é o volume do gás ideal (gás em que $\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{p}{T}\right)_V = \text{constante}$):

$$pV = nRT \quad (1)$$

*Corresponding author. E-mail: diogenesfilho@gmail.com

onde, R: constante dos gases (0, 082 atm L K⁻¹ mol⁻¹), T: temperatura termodinâmica (K), P: pressão atribuída ao sistema gasoso (atm) e n : n° de mols.

Sabemos que a equação de van der Waals é uma correção feita pelo cientista holandês Johan van Diderik van der Waals (1837 – 1923) sobre o comportamento dos gases ideais. Segundo seus estudos, as partículas gasosas reais não obedecem às condições impostas pela Teoria Cinética dos Gases Ideais e, nesse sentido, sua correção sugere a ocorrência de forças atrativas e repelentes entre as partículas que compõem o sistema gasoso [2]. Portanto, consideramos as forças intermoleculares e obtemos a equação de van der Waals, Equação (2):

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (2)$$

onde, p: pressão atribuída ao sistema gasoso (atm), n: quantidade de gás (mol), V: volume do gás, R: constante dos gases (0, 082 atm L K⁻¹ mol⁻¹), T: temperatura termodinâmica (K) e a e b : parâmetros relacionados, respectivamente, com as forças de atração e de repulsão.

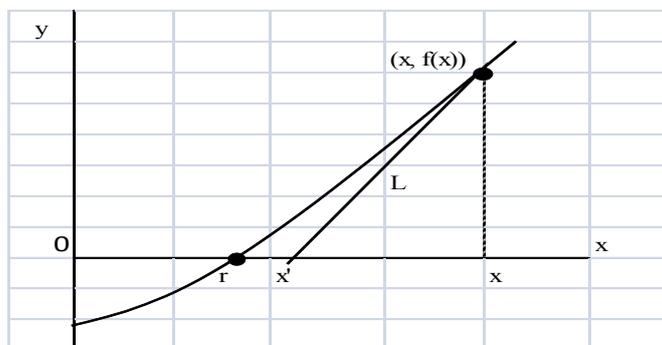


Figura 1. Gráfico de Aproximação Linear

Conforme a equação da reta: $\Delta y/\Delta x =$ coeficiente angular. Em geometria analítica, deduzimos que o coeficiente angular de uma reta é dado pela derivada de sua função $f'(x)$, ou seja:

$$\begin{aligned} \Delta y/\Delta x &= f'(x) \\ y - f(x) &= f'(x)(x - x') \\ \therefore \\ 0 - f(x) &= f'(x)(x - x') \\ x_{n+1} &= x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (4) \end{aligned}$$

Por aproximação linear, segundo o método Newton-Raphson dado pela Expressão (4), podemos

As constantes a e b, são dadas por $|a| = \text{atm} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$ e $|b| = \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, se a pressão do gás for dada em atmosferas e o volume em litros (dm³). Estas constantes podem ser calculadas substituindo valores experimentais de V, p e T na Equação (2), por meio do efeito Joule-Thomson ou, mais frequentemente, em função das constantes críticas do gás [3]. Com a equação de van der Waals, Equação (2), determinamos que o volume molar do gás (\bar{V}) compreende uma equação polinomial de terceiro grau, Equação (3):

$$\bar{V}^3 - \bar{V}^2 \left(\frac{RT}{p} + b\right) + \frac{a}{p} \bar{V} - \frac{ab}{p} = 0 \quad (3)$$

A partir da Equação (3), resolveremos o polinômio de terceiro grau $f(\bar{V})$ buscando obter o volume molar do gás real (\bar{V}) e verificando se seu valor é diferente do volume molar do gás ideal (\bar{V}_i). A ideia na qual nosso cálculo baseia-se utiliza o método Newton-Raphson e as aproximações lineares repetidas que a reta tangente (L) faz junto à curva da função polinomial $f(x)$ (figura 1). Assim, o intercepto (x, x') , aproxima-se de uma raiz da equação (r), isto é, V.

indicar a função volume do gás $f(V_i)$:

$$V_{i+1} = V_i - \frac{f(V_i)}{f'(V_i)} \quad (5)$$

onde, x_n é o valor das aproximações lineares, x_0 é o valor da primeira aproximação, que em nosso cálculo é V_i (volume do gás ideal)¹

Expressando a função volume $f(V_i)$ no método, obtemos:

$$V_{i+1} = V_i - \frac{pV_i + \frac{n^2 a}{V_i} - npb - \frac{n^3 ab}{V_i^2}}{p - \frac{n^2 a}{V_i^2} + \frac{2n^3 ab}{V_i^3}} \quad (6)$$

¹ Note que aqui estamos lidando com o volume e não com o volume molar

O método para o cálculo da Equação (6) usa aproximações iterativas e o volume do gás ideal como primeira interação, isto é $x_0 = V_i$. Por essa razão, determinamos o valor do volume ideal $V_i = 0,410 \text{ dm}^3$ utilizando a Equação (1) e substituímos os valores dos parâmetros do problema:

$$p = 100 \text{ atm}$$

$$T = 500 \text{ K}$$

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$V_i = 0,410 \text{ dm}^3$$

$$a = 3,610 \text{ atm} \cdot \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 0,0429 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ao substituir esses valores na Equação (6), deparamo-nos com um cálculo complicado de se resolver. É nesse sentido que a falta de praticidade da solução analítica sugere uma maneira alternativa de utilização do método matemático: o cálculo numérico

computacional [4]. Discutiremos a seguir o método Newton-Raphson, suas vantagens e equivalências com outros métodos matemáticos.

Tutorial Resumido SCILAB 5.4.1

Aqui, antes da seção em que propomos a discussão e resultados do problema, apresentamos um dos algoritmos do método Newton-Raphson e um breve tutorial de utilização do SCILAB 5.4.1. Muitos desses algoritmos matemáticos são desenvolvidos paulatinamente com o auxílio de várias linguagens. Atualmente, as linguagens mais conhecidas são a FORTRAN, JAVA, C e PASCAL. Uma formatação possível de ser adotada é a linguagem L, dos pesquisadores do Departamento de Informática e de Estatística do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, conforme o Quadro 1 a seguir.

```

METODO NEWTON-RAPHSON
REAL X1, X2, ERRO, ERROMAX, F, FLINHA, X, ABS
INTEIRO IT, ITMAX
INÍCIO
F(X) = ...
FLINHA(X) = ...
LEIA X1, ERROMAX, ITMAX
ESCREVEVA X1, ERROMAX, ITMAX
ERRO = 1000.0
IT = 1
ENQUANTO (ERRO MAIOR ERROMAX E IT MENOR ITMAX) FAÇA
X2 = X1 F(X1)/FLINHA(X1)
ERRO = ABS (X2-X1)
IT = IT + 1
X1 = X2
FIM ENQUANTO
SE ERRO MENOR IGUAL ERROMAX ENTÃO
ESCREVA 'Raiz = ', X2
SENÃO
ESCREVA 'Não foi obtida a precisão desejada'

```

Quadro 1. Algoritmo Newton-Raphson em linguagem L

O SCILAB (www.scilab.org) é desenvolvido pelo INRIA (Institut National de Recherche en Informatique et em Automatique) e utilizado ENPC (École Nationale des Ponts et Chaussées) da França (© Scilab Enterprises S.A.S 2014 - All rights reserved). O programa funciona nas plataformas Linux, Windows, HP-UX e Mac-OSX e é um software de fácil aquisição (software livre), inclusive gratuita, utilizado na

computação científica e de engenharia com interface para FORTRAN e C. O SCILAB permite a solução de problemas numéricos em ambientes computacionais e pode substituir, sem prejuízos, o comercialmente conhecido MATLAB [5]. Conforme indicamos nas Figura 2 e Figura 3, o SCILAB versão 5.4.1 está disponível para o seu download no sítio eletrônico de endereço <http://www.scilab.org/download/5.4.1>.

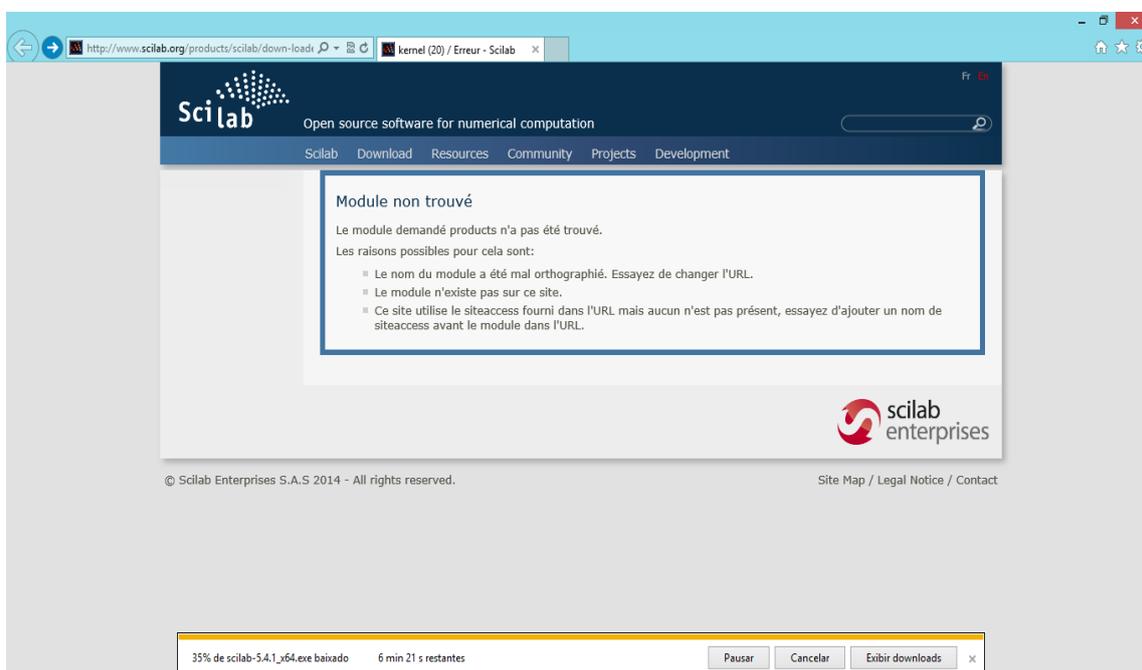


Figura 2. Download para a utilização da plataforma.

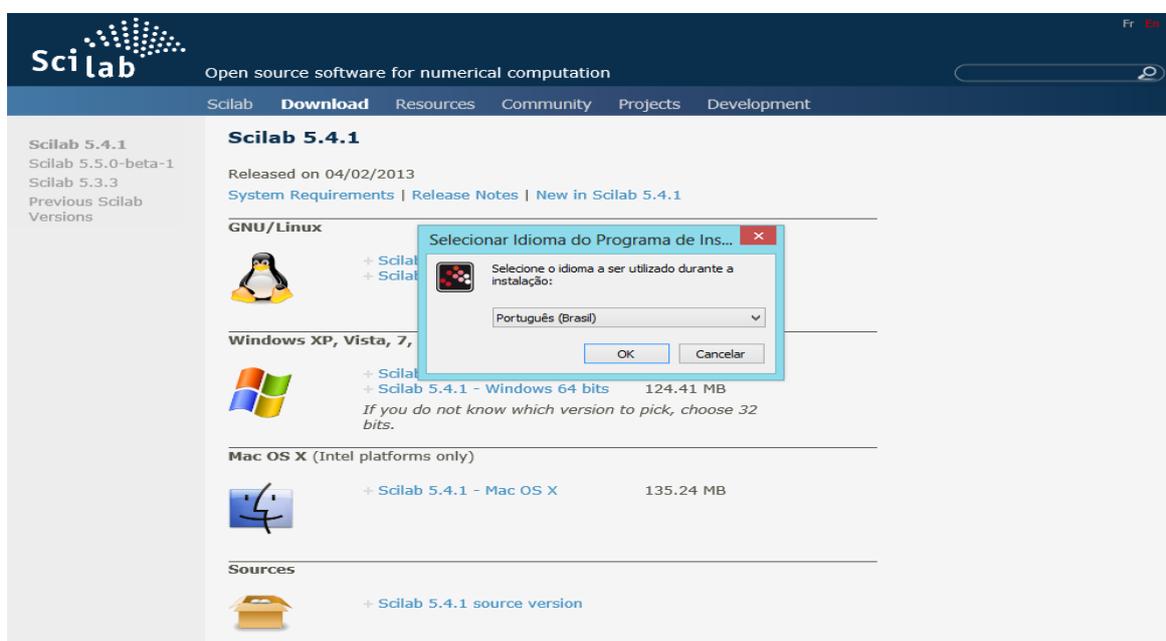


Figura 3. Instalação do Programa.

Operações de Comando

Inicialmente, devemos entender as linhas de operação de comando. Os símbolos do Quadro 2 podem ser utilizados em operações algébricas/matriciais.

No *prompt* de execução (sinal -->), os comandos operacionais podem ser executados com o sinal de *answer* (sinal de resposta) na tecla *enter* do teclado. Vejamos a Figura 4 das operações de comando.

+ SOMA - SUBTRAÇÃO * MULTIPLICAÇÃO / DIVISÃO \ DIVISÃO A ESQUERDA ^ POTÊNCIA ‘ TRANSPOSTA

Quadro 2. Operações elementares e matriciais.

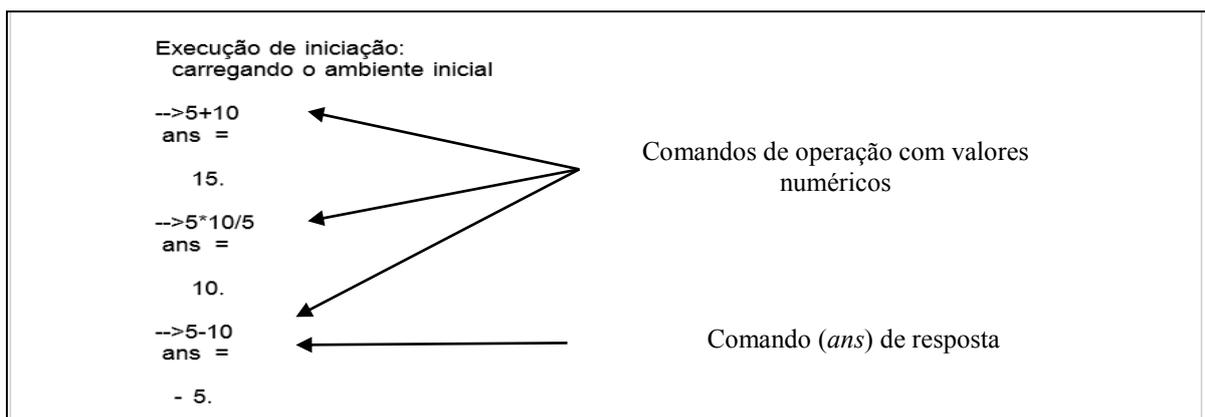


Figura 4. Prompt de comandos de operação e resposta de valores numéricos

Ilustramos na figura seguinte a criação de uma variável *a* atribuindo a ela o valor 5, exibindo o

resultado da operação, definindo outra variável *b* e obtendo o resultado de uma operação (* multiplicação) de valores numéricos Figura 5.

```

Console

-->a=5.
a =
    5.

-->b=2;

-->c=a*b
c =
    10.
    
```

Figura 5. Criação e operações com variáveis numéricas

Variáveis de Comando

- who : exhibe os nomes de todas as variáveis no ambiente de comando (*prompt*)

- whos : exhibe os nomes, tamanhos e tipos de variáveis no ambiente de comando

--> pwd (apresenta o diretório corrente do arquivo)

ans =

C:\Users\Home\Documents

Símbolos e Constantes

ans resposta imediata

; limita uma resposta imediata

% eps precisão numérica corrente

% pi 3,141597

%i valores imaginários

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**Tabela 1.** Repetições do Cálculo Analítico Newton-Raphson.

n	x_n (dm ³)	$f(x_n)$	$f'(x_n)$ (dm ³)	$f(x_n)/f'(x_n)$
0	4,1000E-01	6,0713E-03	1,6939E-01	3,2583E-02
1	3,7700E-01	1,3434E-03	1,2038E-01	1,1162E-02
2	3,6600E-01	6,6271E-05	1,0707E-01	6,1890E-04
3	3,6600E-01	xxxxxxxxxx	xxxxxxxxxx	xxxxxxxxxx

Como resultado, uma tabela semelhante a anterior foi formulada por Franco (2009) no cálculo sobre o volume molar de um gás de van der Waals e nas expressões de equilíbrio químico. Apesar de ser uma ferramenta facilitadora frente ao cálculo da Equação (6), a construção da tabela ainda é trabalhosa quando tomamos a possibilidade do emprego de Newton-Raphson ou de outro método matemático.

Comparando os resultados de Franco (2009), que indicam a solução analítica do método de Newton-Raphson para o cálculo do volume molar de van der Waals, concluímos que o cálculo numérico, comparado ao analítico, apresenta vantagens. Assim, propomos neste presente artigo que a resolução numérica seja predileta ao invés da solução analítica [6].

Com os comandos para a execução do cálculo em SCILAB 5.4.1 (Quadro 3), definimos o polinômio $f(x) = x^3 - 0,453x^2 + 0,0361x - 0,00155$ e $f(x) = 0$ com $[c,d]$, um intervalo que contém uma só raiz de $f(x)$. A sucessão de valores x_n gerados é monótona e limitada pela raiz x_o (volume do gás ideal) e, portanto convergente. Destacam-se as condições abaixo:

1- $f'(x) \neq 0, \forall x \in [c,d]$

Inicialmente, apresentamos as equações relativas ao cálculo do volume molar com as aproximações lineares consecutivas do método Newton-Raphson e concluímos que o cálculo analítico não é tão prático, conforme vê-se na Equação (6). Buscando facilitar, podemos construir uma tabela empregando os valores da Expressão (4) $x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)}$, entretanto, o cálculo continua a ser trabalhoso.

Iniciamos os dados da tabela com a aproximação dada pelo volume do gás ideal, isto é, 0,410 dm³, indicada na Tabela 1 como $n = 0$ e $X_0 = 4,1000E-01$. Conforme a análise da tabela, foram necessários os cálculos de três aproximações para que em $n = 3$ os valores de x_n se repetissem e, assim, indicassem a proximidade à raiz do polinômio (para nós, a raiz da função volume).

2- $f''(x)$ é de sinal constante em $[c,d]$, ou seja, $f''(c).f''(d) > 0$

Sandes, Ambrosio e Angelucci (2012) utilizaram o SCILAB para a integração numérica de leis de velocidade diferenciais [7]. Aqui, mais uma vez nosso texto é corroborado com outros trabalhos de cálculo numérico, visto que a opção pela resolução em plataforma de SCILAB deveu-se a impossibilidade da resolução analítica das leis de velocidade. Em semelhança ao objetivo de nosso trabalho, um dos intuitos da publicação foi difundir o uso da plataforma do software. Com isso, a nossa proposta equivale ao que foi defendido pelos autores: a linguagem da programação SCILAB é facilmente compreendida.

Além de nossa predileção pelo cálculo numérico, podemos aduzir os trabalhos que utilizam outros métodos para cálculos semelhantes. A utilização dos métodos matemáticos é recorrente na Química; com vantagens e equivalências entre métodos diferentes. Um desses métodos é o de Monte Carlo, desenvolvido como uma técnica que simula, de maneira simples, o conceito de equilíbrio [8].

Outro método de cálculo como o de Cardano também pode ser aplicado ao cálculo do volume molar de van der Waals e, a partir daí, apresentá-lo-emos

comparativamente com o método Newton-Raphson deste texto. No trabalho de Lemes, Oliveira e Braga (2010) concluiu-se que a solução analítica do volume molar de van der Waals é simples e pode ser empregada nos cursos de graduação, na disciplina de Físico-Química [9].

Obtivemos o valor da raiz procurada através dos comandos do ambiente de trabalho, detalhado no Quadro 3 e pelo cálculo analítico da Tabela 1. O valor obtido em SCILAB 5.4.1 foi $x = 0,3659207$, que na

Tabela 1 corresponde ao valor aproximado da terceira repetição $x_3 = 0,366$. A esse valor atribuímos como sendo volume do gás de van der Waals, isto é, $V = 0,366 \text{ dm}^3$, e em comparação ao seu volume ideal $V_i = 0,410 \text{ dm}^3$, podemos calcular o Fator de Compressibilidade do gás (Z), onde $Z(p,T)$ em que:

$$Z = V/V_i \quad (7)$$

onde, $Z \neq 1$ para gases reais

sendo $n = 1 \text{ mol}$, então, $\bar{V} = 0,366 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}$

```
//script Metodo Newton-Raphson
//f(x)= x^3-0.453*x^2+0.0361*x-0.00155
N=10;
x0=0.410;
delta=0.00001
xn=x0;
for n=1:N
  xn1 = xn -(xn^3-0.453*xn^2+0.0361*xn-0.00155)/(3*xn^2-0.906*xn+0.0361);
  if abs((xn1-xn)/xn1)<delta then
    printf('valor da raiz = %10.7f,xn1)
    return
  end
  xn=xn1;
end
printf('Não converge em n=%f iterações',N)
```

Quadro 3. Comandos de execução do cálculo.

Este cálculo corrobora para a condição de que: um gás para possuir comportamento ideal deve estar sob baixas pressões, ou seja, tanto quanto a pressão tende a zero, o fator de compressibilidade tende a 1, $p \rightarrow 0$, $Z \rightarrow 1$. Em nosso cálculo (100 atm), esperava-se então que Z fosse diferente de 1, já que tratamos de um gás não-ideal. Assim, este fator indica também o quanto as forças intermoleculares de atração e repulsão são significativas.

4. CONCLUSÃO

Finalmente, cabe reconhecer que a solução analítica do problema apresentado anteriormente pode ser mais facilmente calculada pelo método Cardano em comparação à trabalhosa construção da tabelas e/ou substituição dos valores na Equação (6). Porém, a

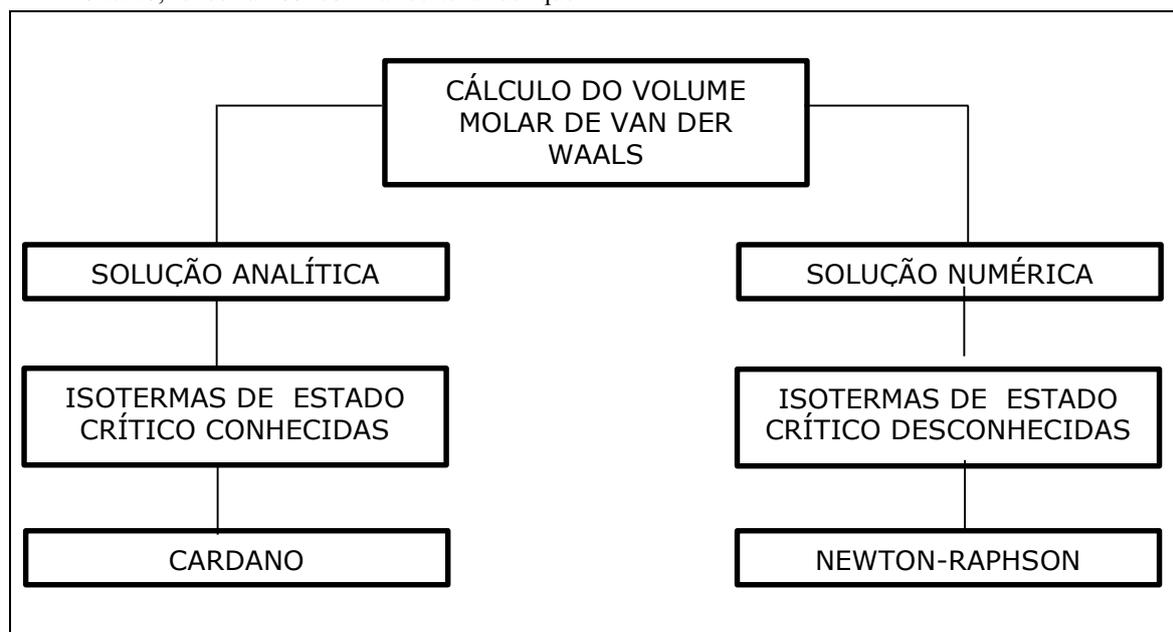
solução numérica com a utilização dos métodos de Newton-Raphson e Cardano são equivalentes, apresentando suas especificidades, porém, sem diferenças gritantes nos procedimentos.

Podemos ainda combinar os dois métodos: (1) calcular o fator de compressibilidade de forma analítica/numérica pelo método de Newton-Raphson; (2) construir a curva do fator Z em função da pressão usando o método de Cardano. Outro ponto a concluir é que as substituições elementares na Equação (6) não solucionam facilmente o problema de maneira analítica, entretanto, a solução analítica pelo método Cardano apresenta melhor rendimento quando utiliza os valores das isotermas em função do estado crítico gasoso. Assim, recomendamos o método Newton-Raphson (cálculo numérico) quando as isotermas em função do estado crítico não forem conhecidas e

recomendamos o método Cardano quando elas forem conhecidas (Quadro 4).

Portanto, encerramos com a certeza de que

nossa pesquisa contribui para o debate nas academias de Ensino Superior no que concerne o emprego de métodos matemáticos em problemas químicos.



Quadro 4. Esquema recomendável de utilização dos métodos

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a CAPES, CNPq e UFRR/NPPGCT pelo suporte financeiro ao grupo de pesquisa.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Boyer, C. B. História da Matemática, Ed. Edgard Blucher: São Paulo, 1981.
- [2] Brunauer, S.; Deming, L. S.; Deming, W. E.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1723. [\[CrossRef\]](#)
- [3] Vent, S. Le. *International Journal of Mechanical Engineering Education* **2001**, *33*, 29.
- [4] Bordeianu, C. C.; Besliu, C.; Jipa, A.; Felea, D.; Grossu, I. V. *Computer Physics Communicatios* **2008**, *178*, 788. [\[CrossRef\]](#)
- [5] Enterprises, S.; 5.XX ed. Orsay, France (www.scilab.org), 2012.
- [6] Franco, C. R. *Mens Agitat* **2009**, *4*, 9.
- [7] Sandes, R. D. D.; Ambrosio, R. C.; Angelucci C. A. *Quim. Nova* **2013**, *36*, 181. [\[CrossRef\]](#)
- [8] Castillo, A. L.; Souza Filho, J. C. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1759. [\[CrossRef\]](#)
- [9] Lemes, N. H. T.; Oliveira, J. M.; Braga, J. P. *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1325. [\[CrossRef\]](#)

Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa

Paulo Marcos Donate*

Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Avenida Bandeirantes, 3900, 14040-901, Ribeirão Preto, SP, Brasil

Article history: Received: 11 March 2014; revised: 24 April 2014; accepted: 30 June 2014. Available online: 15 July 2014.

Abstract: This review describes how to apply green chemistry principles to transform biomass into several types of molecules. On the basis of selected papers published over the last three to four years, it includes the main reactions used to convert renewable feedstock into chemical products that are potentially applicable as raw materials or synthetic intermediates in fine chemical industries with an emphasis on preparative organic synthesis.

Keywords: synthesis; green chemistry; biomass; renewable feedstock

1. INTRODUÇÃO

A humanidade depende de uma grande variedade de matérias primas que podem ser utilizadas para produzir uma variedade de produtos químicos. A biomassa constitui um recurso renovável de baixo custo e que está disponível em uma escala global. Mudar a matéria prima para a biomassa em diversas áreas industriais aumentaria a sua sustentabilidade e reduziria o impacto ambiental global. A conversão de biomassa em uma grande variedade de produtos químicos valiosos é o conceito chave de uma biorrefinaria [1-3].

Mais especificamente, a biomassa inclui qualquer matéria orgânica que se encontra disponível em uma base renovável ou recorrente, como os vegetais de qualquer tipo, alimentos agrícolas e resíduos de culturas de alimentos, plantas aquáticas, madeira e seus resíduos, resíduos de origem animal e outros resíduos materiais [3]. A Figura 1 mostra os principais componentes da biomassa, que compreendem cinco categorias: amido, celulose, hemicelulose, lignina e óleos [4]. Celulose, hemicelulose e lignina compõem a biomassa presente em madeira, gramíneas, talos de árvores e palhas. O amido e a celulose são polissacarídeos que consistem em unidades de hexose, a hemicelulose é um heteropolissacarídeo formado por uma mistura de monômeros de pentoses e hexoses, a lignina é um polímero tridimensional complexo formado por

compostos fenólicos e os óleos consistem de triglicerídeos. Outros componentes da biomassa, que geralmente existem em pequenas quantidades e são geralmente designados metabólitos secundários, incluem alcaloides, carotenoides, flavonoides, fenóis, resinas, esteróis, terpenos, taninos e ceras, entre muitos outros [1].

Os principais componentes da biomassa de madeira são celulose (35-50%), hemicelulose (20-35%), lignina (5-30%) e outros compostos que podem ser extraídos (1-10%) [5, 6]. A transformação de celulose, hemicelulose e lignina vem sendo extensivamente estudada [7-9]. Porém, menos atenção tem sido dada a outros produtos extrativos, que também podem ser considerados matérias primas importantes para os produtos de química fina [10]. Por exemplo, partes de árvores, que normalmente são considerados resíduos, contêm extrativos constituídos principalmente por resinas ácidas, terpenos, esteróis, substâncias fenólicas, lignanas e açúcares, entre outros, que também são valiosos para a síntese química [11, 12].

Os metabólitos secundários de plantas incluem óleos essenciais, que possuem ampla aplicação nas indústrias de aromas e fragrâncias. Tais óleos essenciais existem em inúmeras famílias de plantas e são representados por terpenoides e outros compostos aromáticos que normalmente são encontrados em concentrações relativamente baixas (geralmente <1% do peso do material fresco). Esses óleos também

*Corresponding author. E-mail: pmdonate@usp.br

podem apresentar atividade antimicrobiana útil. Muitos produtos químicos derivados de plantas também são considerados metabólitos secundários

com aplicação na área farmacêutica ou como suplemento alimentar útil para a saúde [1].

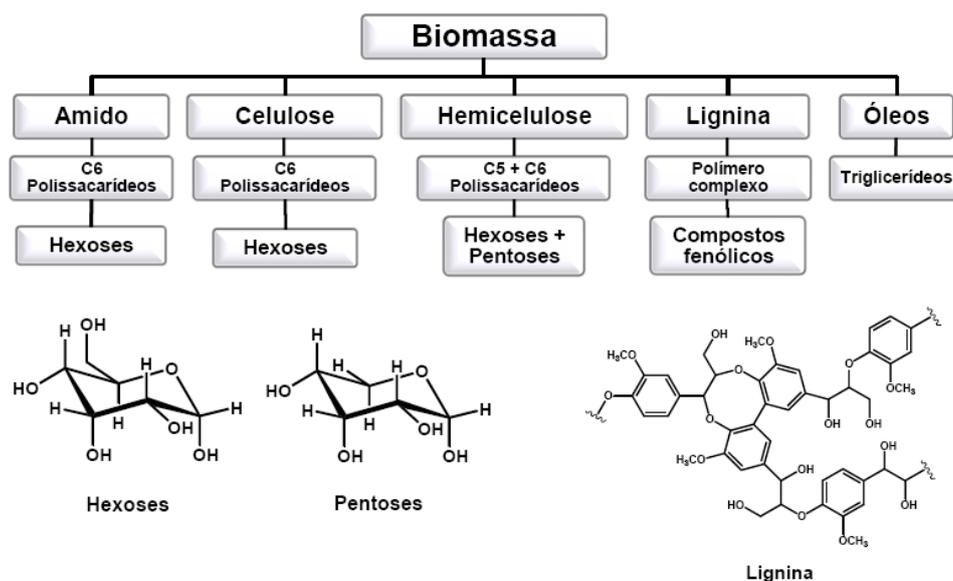


Figura 1. Principais componentes da biomassa.

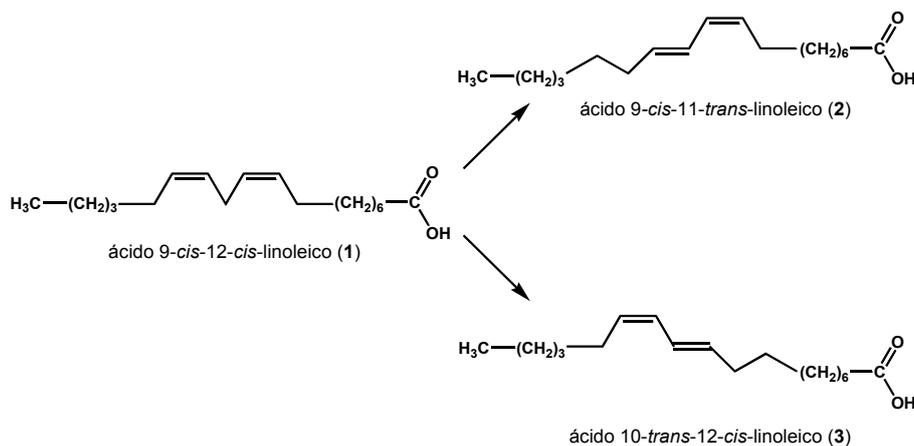
2. CONVERSÃO DE BIOMASSA

O ideal seria que a conversão de biomassa reduzisse o uso de produtos químicos tóxicos e melhorasse a rentabilidade das biorrefinarias, respeitando o meio ambiente. Vários métodos para transformar a biomassa em produtos úteis têm sido revisados nos últimos anos [6, 13-16].

2.1. Conversão de extrativos e seus derivados

Os subprodutos da indústria de papel e

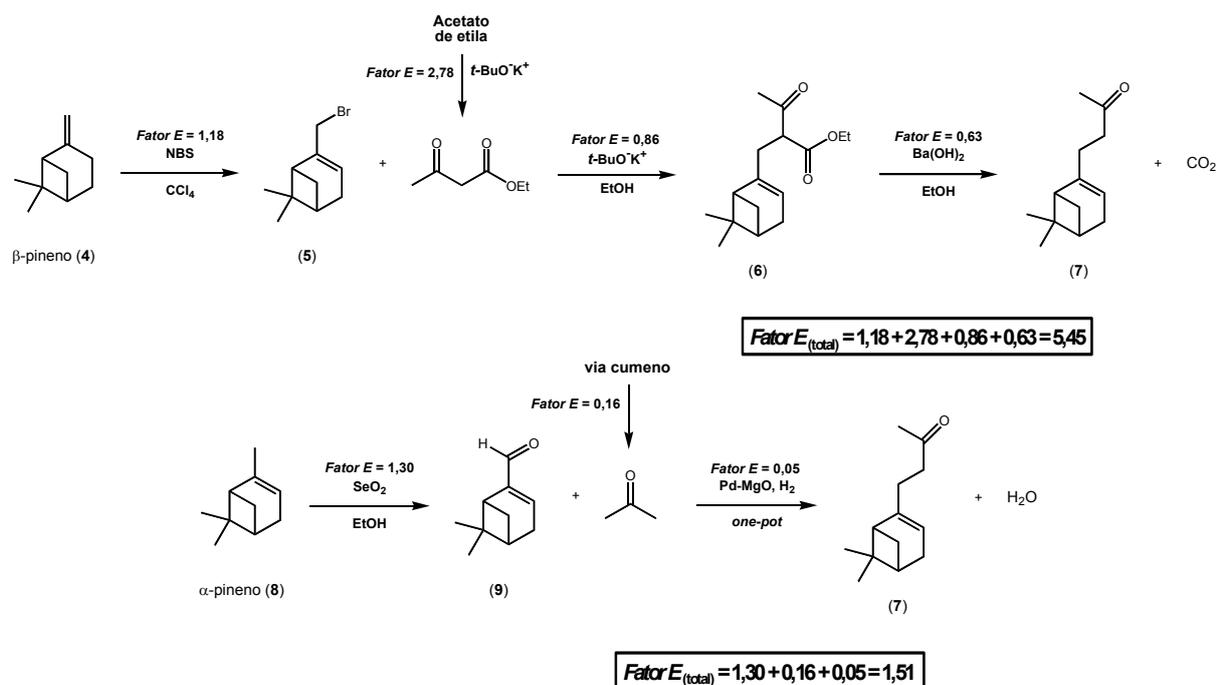
celulose geram vários tipos de ácidos graxos. Além disso, vários tipos de ácidos graxos são bastante abundantes em óleos vegetais. Como mostrado no Esquema 1, o ácido linoleico (1) é um ácido graxo insaturado (C18:2), possuindo duas ligações duplas nos átomos de carbono 9 e 12, ambas na configuração *cis*. Essas ligações duplas podem sofrer isomerização através da migração da ligação, para produzir os isômeros conjugados 9-*cis*-11-*trans* (2) ou 10-*trans*-12-*cis* (3) do ácido linoleico, que são biologicamente ativos [17-21].



Esquema 1. Isomerização do ácido 9-*cis*-12-*cis*-linoleico (1) aos isômeros conjugados biologicamente ativos do ácido linoleico.

Um processo simples que envolve reações multicomponentes *one-pot*, usando catalisadores metálicos multifuncionais ácido-base, pode fornecer uma série de produtos químicos. O “fator E” (*Environmental factor*) [22], que inclui a fabricação de um produto químico e o uso de vários reagentes para um processo específico, foi calculado e comparado com os valores obtidos utilizando métodos convencionais [23]. Tomemos como exemplo o composto terpênico 4-(6,6-dimetilbicyclo[3,1,1]hept-2-en-2-il)-2-butanona (7), mostrado no Esquema 2, que é usado como perfume e também atua como hormônio juvenil de insetos. A preparação convencional a partir de β -pineno (4) produz o

composto 7 com 85% de rendimento e com um “fator E” de 5,45 para o processo global. Um caminho sintético alternativo (também mostrado no Esquema 2) produziu o composto 7 a partir do α -pineno (8), através de uma reação *one-pot* envolvendo uma condensação aldólica entre o mirtenal (9) e a acetona, seguida pela desidratação do produto resultante da condensação aldólica e hidrogenação seletiva da ligação dupla, com um “fator E” de 1,51 para o processo global. Este último valor é 3,6 vezes menor do que o “fator E” obtido no primeiro processo. Dessa maneira, o uso de processos com catalisadores sólidos multifuncionais pode diminuir bastante o “fator E” em relação a qualquer rota de fabricação [23].



Esquema 2. Síntese do composto 7 a partir do β -pineno (4) e do α -pineno (8).

2.2. Conversão de lignina

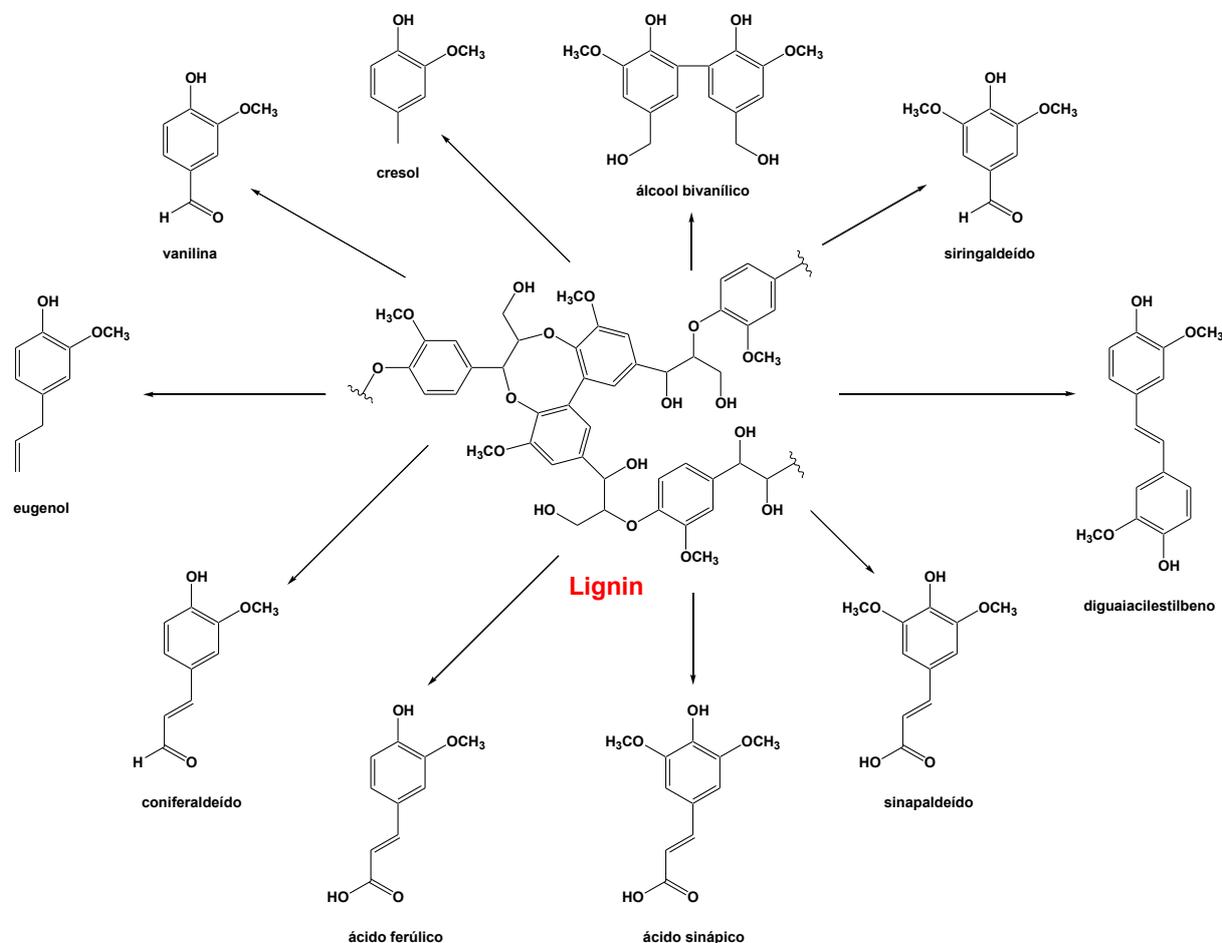
A lignina representa mais de 20% da massa total da biosfera da Terra. O seu uso para obter matérias primas químicas representa um verdadeiro desafio em termos de proteção ambiental e de sustentabilidade. A composição química diferente da lignina exige que ela seja processada separadamente para se obter derivados de fenol. Alternativamente, a lignina também pode eventualmente ser utilizada como fonte de energia. De acordo com uma pesquisa realizada em 2007 pelo Departamento de Energia dos EUA [24], a lignina poderia ser usada de várias formas como precursor de produtos químicos

valiosos, principalmente em substituição aos derivados do petróleo.

Artigos recentes sobre o uso de lignina revisaram os diferentes métodos químicos usados para converter esse material em compostos químicos com alto valor agregado. Geralmente, os autores apontam as principais dificuldades encontradas para o manuseio da lignina e discutem o uso recente de líquidos iônicos [25] como solventes, com o objetivo de proporcionar novas maneiras para converter eficientemente a lignina em produtos químicos aromáticos com alto valor agregado [26-28]. Conforme mostrado no Esquema 3, os principais

produtos químicos gerados (fenóis, guaiacol, cresol, eugenol, siringol e catecóis) [29, 30], bem como os seus produtos de oxidação (vanilina, siringaldeído, coniferaldeído, ácido vanílico, ácido ferúlico, etc.) e os seus derivados hidrocarbonetos (benzeno, tolueno,

xileno, estireno e ciclo-hexano), já estão presentes em grande proporção no mercado de *commodities* e de especialidades químicas, sendo usados principalmente como matérias primas “verdes” para a fabricação de nylons e resinas poliméricas.



Esquema 3. Possíveis produtos formados a partir da lignina.

2.3. Conversão de celulose e hemicelulose

A celulose e a hemicelulose representam a maior parte da biomassa da madeira (55-80%) [6]. Um artigo publicado recentemente revisou a aplicação de líquidos iônicos para desconstruir e fracionar a biomassa lignocelulósica [31].

A celulose é um polissacarídeo linear constituído por unidades de D-glicose e as hemiceluloses são heteropolissacarídeos constituídos por um grande número de diferentes unidades de açúcar, pentoses e hexoses (Figura 2).

A hidrólise da celulose e da hemicelulose gera unidades monoméricas de açúcar. Essas unidades e

seus derivados podem ser transformados numa grande variedade de produtos químicos com alto valor agregado. Um artigo contendo uma visão geral da transformação química de carboidratos de baixo peso molecular em produtos químicos versáteis para várias aplicações industriais foi publicado em 2004 [32]. Outro artigo publicado em 2007 discute as transformações químicas catalíticas de insumos derivados da biomassa (principalmente açúcares e álcoois de açúcar) em produtos químicos com alto valor agregado e combustíveis. As reações-chave envolvidas no processamento de biomassa são hidrólise, desidratação, isomerização, condensação aldólica, reforma catalítica, hidrogenação e oxidação [33].

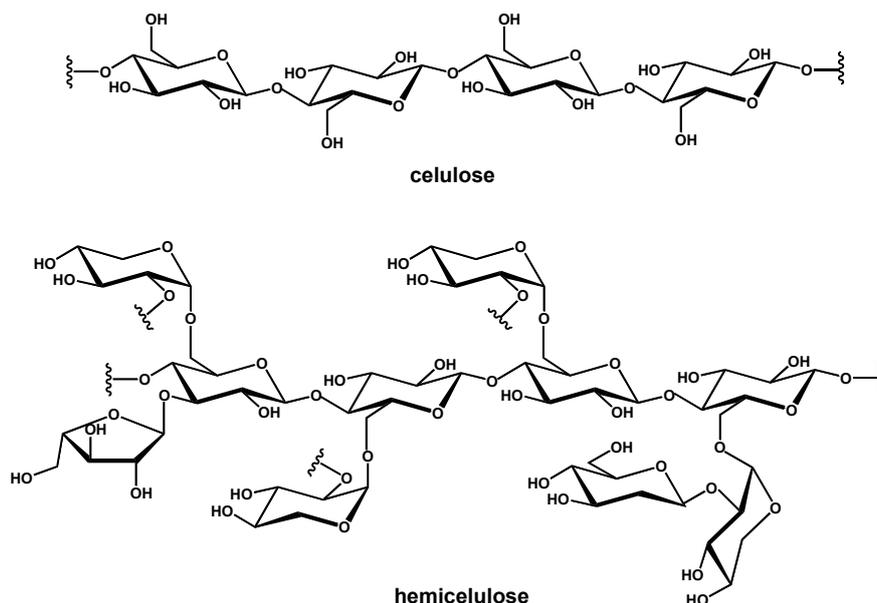


Figura 2. Estruturas da celulose e da hemicelulose.

O esquema simplificado de uma biorrefinaria quimio-catalítica mostrado na Figura 3 é parte de um artigo que analisa várias vias alternativas para transformar cataliticamente o material lignocelulósico [34].

A hidrólise/despolimerização catalítica de lignocelulose converte a celulose e a hemicelulose em pequenos oligômeros e açúcares, assim como em derivados de furfural, enquanto a lignina precipita e é separada da mistura. A hidrodesoxigenação (HDO)

catalítica seletiva transforma parte dos pequenos oligômeros em produtos químicos ou biocombustíveis. Os açúcares C5 e C6 também são valiosas matérias primas para a produção de plásticos, levoglucosano, ácido láctico, 1,4-butanodiol, propanodiol, metil-etil-cetona, ácido 3-hidroxipropiônico, ácido itacônico, ácido glucárico e resinas alquílicas, entre outros. Atualmente, várias empresas exploram todas essas rotas sintéticas em várias partes do mundo [34].

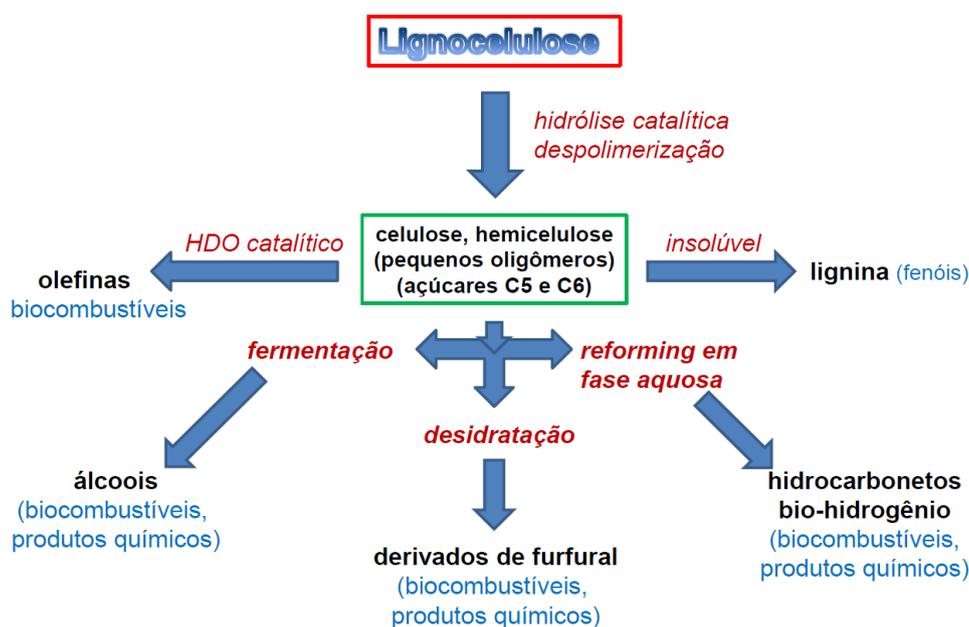


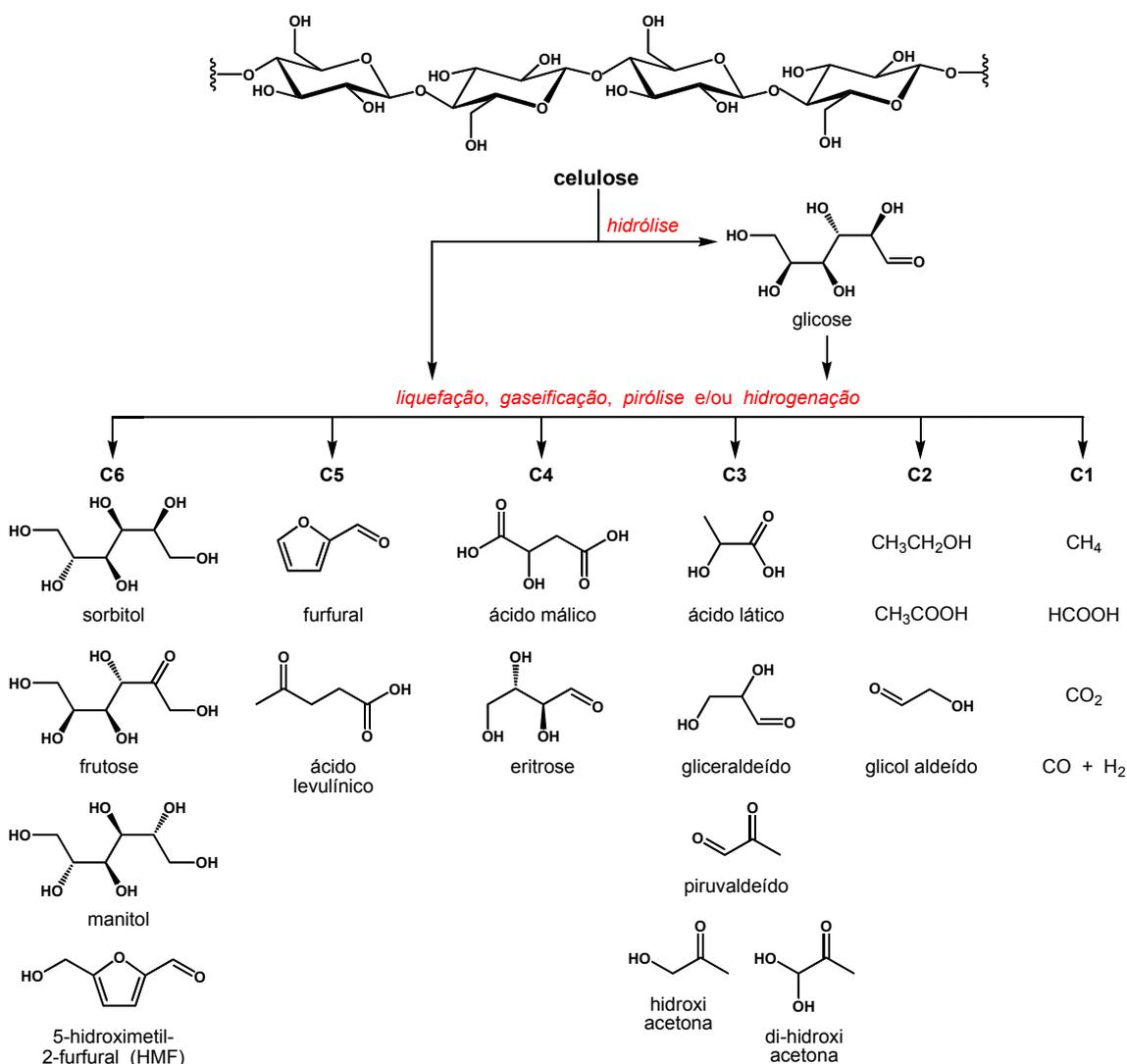
Figura 3. Possível esquema para uma biorrefinaria quimio-catalítica.

A fermentação de açúcares através de rotas bastante conhecidas produz etanol e vários outros álcoois de maior cadeia carbônica. Parte dos açúcares também pode ser convertida em hidrocarbonetos por uma sequência de reações de reforma catalítica em meio aquoso, ou adaptada para produzir bio-hidrogênio que é necessário em muitas etapas de transformação dos derivados de furfural [34].

Como o furfural e seus derivados apresentam várias funções químicas com elevada reatividade, é mais fácil transformá-los cataliticamente em uma variedade de produtos químicos com alto valor agregado ou transformá-las em monômeros para vários tipos de polímeros. Por exemplo, a hidrogenação catalítica do grupo aldeído do furfural e do 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) produz os álcoois correspondentes, os quais também podem sofrer reações de eterificação com outros álcoois para

produzir valiosos intermediários para a síntese química, como por exemplo, resinas de fundição, adesivos e agentes umectantes. A hidrogenação/hidrogenólise catalítica do furfural e do HMF produz respectivamente 2-metilfurano e 2,5-dimetilfurano, os quais exibem elevados índice de octanagem, pontos de ebulição adequados (62 e 93 °C, respectivamente), e boa miscibilidade com a gasolina. O HMF também pode ser convertido em ácido levulínico e ácido fórmico e, além disso, pode ser ainda transformado em biocombustíveis e outros produtos químicos (ésteres do ácido valérico, γ -valerolactona, ácido succínico e γ -butirolactona, por exemplo) [34].

O Esquema 4 mostra alguns produtos químicos típicos e combustíveis produzidos pela conversão quimio-catalítica da celulose através de diferentes processos químicos [35].



Esquema 4. Produtos químicos e combustíveis potenciais obtidos a partir da conversão catalítica da celulose.

A conversão catalítica da biomassa lignocelulósica gera uma variedade de produtos químicos, tais como: glicose, frutose, sorbitol, ácido levulínico e ácido láctico, assim como alguns combustíveis, incluindo o etanol, o hidrogênio e o metano. Em muitos casos, é necessário um primeiro passo envolvendo a despolimerização da celulose e a hidrólise ao monômero glicose. Em seguida, a glicose é transformada cataliticamente em vários intermediários, produtos químicos e combustíveis (Esquema 4).

Pesquisas recentes têm mostrado um aumento da conversão de biomassa lignocelulósica com o uso de catalisadores multifuncionais. Uma tendência emergente é integrar a conversão catalítica termoquímica com a hidrogenólise catalítica seletiva e a hidrogenação por adição de hidrogênio [36, 37]. Como os processos heterogêneos permitem a recuperação dos catalisadores sólidos e a sua reutilização, estes são favorecidos em detrimento dos processos catalíticos homogêneos, nos quais a recuperação do catalisador é mais difícil. Além disso, um grande esforço vem sendo feito para transformar os processos multi-etapas em batelada em processos de conversão contínua em uma única etapa, usando catalisadores multifuncionais desenvolvidos de maneira adequada. O objetivo dessas pesquisas é transformar a biomassa lignocelulósica em vários produtos químicos de uma forma eficiente e ambientalmente correta [35, 38]. Um artigo de revisão recente relata a síntese e o uso de derivados de açúcar obtidos a partir da celulose e hemicelulose, usando tais metodologias como a catálise ácido-base (hidrólise, desidratação e isomerização) e a catálise metálica (hidrogenação e hidrogenólise) [39].

As pesquisas sobre os derivados de hexoses e pentoses têm aumentado muito desde 2004, quando um relatório do Departamento de Energia dos EUA [40] identificou uma plataforma contendo 12 moléculas derivadas de carboidratos e seus possíveis derivados [1,4-diácidos contendo quatro átomos de carbono: ácido succínico, ácido fumárico e ácido málico, ácido 2,5-dicarboxílico furano (FDCA), ácido 3-hidroxi-propionico, ácido aspártico, ácido glucárico, ácido glutâmico, ácido itacônico, ácido levulínico, 3-hidroxi-butirilactona, glicerol, sorbitol, e os álcoois derivados da xilose e da arabinose (xilitol e arabinitol)]. Esse relatório do Departamento de Energia dos EUA serviu para concentrar os esforços de pesquisa com o objetivo de sintetizar vários membros desse grupo de compostos químicos. Em

uma revisão posterior, que avaliou as estruturas alvo em potencial citadas no relatório do Departamento de Energia dos EUA, bem como o desenvolvimento tecnológico necessário para obtê-las e transformá-las, Bozell e Petersen [41] assinalaram o uso de diferentes tipos de reações que podem ser usadas para transformar matérias primas distintas em uma grande quantidade de estruturas alvo em potencial.

Em geral, é possível escolher entre duas estratégias diferentes para obter a conversão sustentável de biomassa. O primeiro método consiste em selecionar uma molécula alvo e encontrar a síntese mais eficiente a partir de uma dada matéria prima. A segunda estratégia implica em um processo com base em uma determinada reação catalítica (hidrogenação, hidrogenólise, oxidação etc.) que pode transformar matérias primas renováveis em um ou mais produtos com rendimentos elevados. A conversão de biomassa em uma plataforma de moléculas e as rotas de conversão direta de biomassa em determinados produtos químicos foram revisadas recentemente por Gallezot [42]. Outro artigo de revisão publicado recentemente [43] discute as várias estratégias para a valorização dos resíduos de biomassa transformando-os em uma plataforma de produtos químicos, bem como os últimos desenvolvimentos em catálise química e biológica.

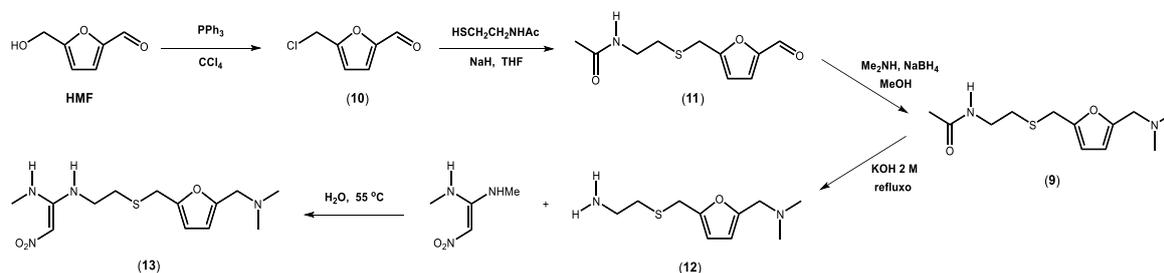
2.4. Produção e transformação de 5-hidroxi-metil-2-furfural (HMF)

O 5-hidroxi-metil-2-furfural (HMF) foi identificado como um bloco de construção química muito promissor entre os vários derivados obtidos a partir de recursos renováveis [5, 13, 44, 45]. O HMF possui duas funções químicas ligadas ao anel furânico. Essas funções ajudam a converter o HMF em vários compostos de alto valor agregado, que são úteis em uma ampla variedade de aplicações industriais e produtos químicos [45-51]. O HMF também pode ser transformado em muitas moléculas específicas [45], tais como o herbicida natural ácido δ -aminolevulínico [52] e o ingrediente ativo do produto farmacêutico ranitidina (**13**) [53], conforme mostrado no Esquema 5.

A rota mais desejável para produzir o HMF envolve recursos biorrenováveis amplamente disponíveis, como a celulose [54, 55]. Entretanto, realizar de maneira eficiente a transformação direta da celulose em HMF parece ser pouco viável, principalmente por causa de: (i) ocorrência de reações

colaterais (como por exemplo, a formação de ácidos húmicos); (ii) diferentes rotas de reatividade requerem catalisadores complementares (por exemplo, a isomerização da glicose é mais eficiente quando

catalisada por uma base [5, 13, 56], ao passo que a desidratação da frutose é catalisada por ácidos); (iii) as condições experimentais não são compatíveis com o HMF que é instável [48].



Esquema 5. Síntese da ranitidina (13) a partir do HMF.

A rota sintética mais frequentemente usada para obter o HMF se baseia em uma abordagem sintética de várias etapas que compreende a hidrólise da celulose em glicose, a isomerização da glicose em frutose e a desidratação da frutose em HMF. Como a desidratação da frutose em HMF é menos exigente, a transformação de glicose em HMF via reação *one-pot* também vem sendo explorada. Atualmente, os catalisadores a base de cromo parecem fornecer melhores resultados, exigindo temperaturas superiores a 100 °C [48, 57]. Tem sido relatada uma ampla gama de catalisadores eficientes para promover a desidratação da frutose em HMF. Catalisadores minerais homogêneos e heterogêneos, bem como ácidos orgânicos, são geralmente utilizados em temperaturas de reação que variam desde a temperatura ambiente até temperaturas acima de 100 °C [48, 58]. Além disso, essa transformação também pode ocorrer na ausência de catalisadores, usando solventes específicos, tais como os líquidos iônicos [25], para promover a reação, embora seja necessário utilizar temperaturas mais elevadas [48].

As seguintes propriedades específicas do HMF tornam o seu isolamento a partir da mistura reacional uma questão muito importante: (i) alta solubilidade em meio aquoso e solventes polares; (ii) baixa pressão de vapor (ponto de ebulição: 114–116 °C a 1 mmHg); (iii) baixo ponto de fusão (32–35 °C); (iv) instabilidade térmica e química. Esses fatores complicam o isolamento do HMF em larga escala por meio de extração com solventes, destilação ou recristalização. Na verdade, a maioria dos trabalhos da literatura relata a conversão e/ou os rendimentos de HMF com base na análise por HPLC da mistura reacional, em vez de relatar os rendimentos do

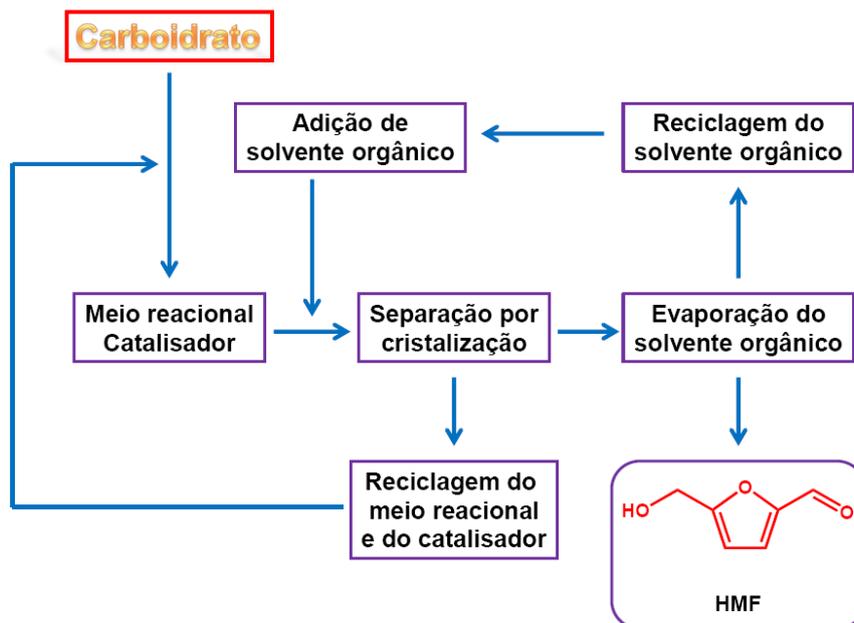
produto isolado [48].

A cristalização é um dos melhores processos de separação usado na indústria. Por isso, sólidos voláteis, fáceis de cristalizar (como o brometo de tetraetilamônio), foram usados como meio reacional para produzir HMF em condições homogêneas. Nessas condições, o meio reacional é fundido e os carboidratos podem ser solubilizados na temperatura requerida pela reação [54]. Após o resfriamento, o uso de um solvente orgânico apropriado e renovável (etanol e/ou acetato de etila) leva à precipitação do produto em temperatura ambiente. A evaporação do solvente orgânico reciclável favorece o isolamento do HMF a partir da água-mãe (Esquema 6).

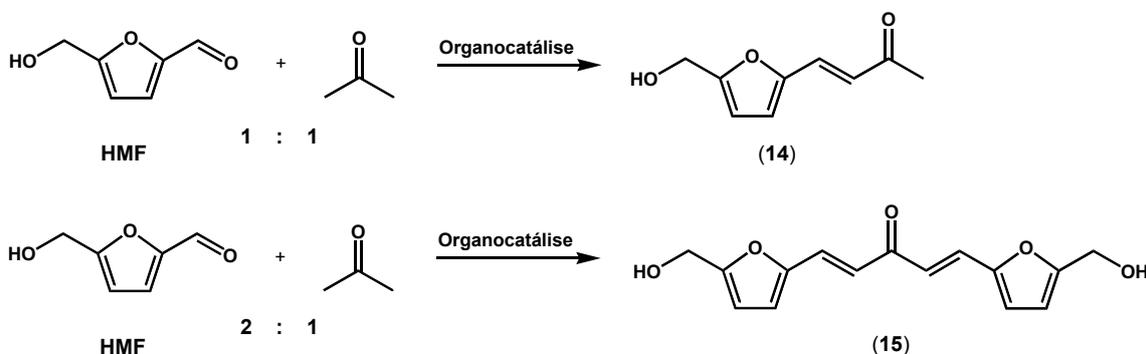
2.5. Conversão de derivados de furano em policetonas e *n*-alcanos

Os aldeídos derivados de furano, obtidos a partir de hexoses e pentoses, podem ser usados para realizar a extensão da cadeia lateral via condensação aldólica [59, 60]. O acoplamento desses aldeídos com outros compostos carbonílicos derivados de biomassa utilizando a condensação aldólica é, portanto, uma alternativa atraente para produzir precursores de combustível com densidade de energia suficiente.

O uso de catalisadores orgânicos solúveis em água, a fim de realizar a seletiva extensão da cadeia do 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) foi avaliado recentemente [61]. O Esquema 7 mostra que o composto **14** é obtido a partir da condensação aldólica de 1 equivalente de HMF com a acetona, enquanto que o composto **15** é derivado da condensação aldólica de 2 equivalentes de HMF com a acetona.



Esquema 6. Abordagem integrada para a produção e o isolamento do HMF a partir de carboidratos.

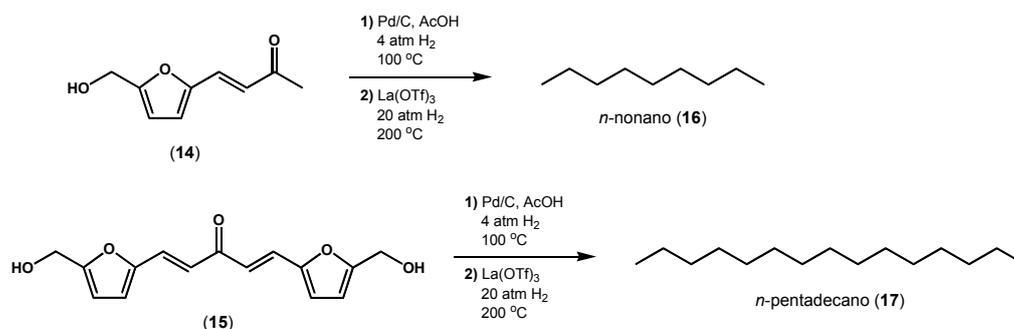


Esquema 7. Rota para a extensão da cadeia do HMF usando organocatálise.

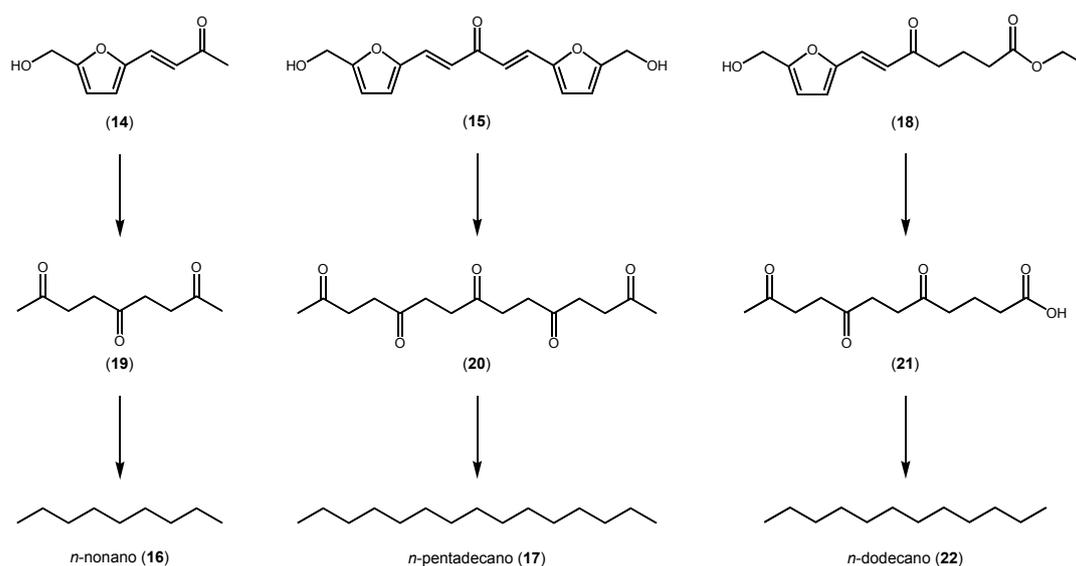
A remoção da ligação dupla exocíclica dessa classe de moléculas é uma etapa-chave para conseguir realizar posteriormente a hidroxidação de maneira bem sucedida, porque impede que o substrato sofra fragmentação através de uma reação de retroaldol no meio reacional aquoso. A remoção da ligação dupla exocíclica é realizada através da utilização de um catalisador de paládio, sob uma atmosfera de hidrogênio, em solução aquosa de ácido acético a 50%, produzindo os produtos saturados em rendimentos quantitativos [61]. A adição de $\text{La}(\text{OTf})_3$ a uma mistura do catalisador de Pd/C, do ácido acético e do composto cetônico, seguido do aquecimento a 200 °C sob pressão de hidrogênio

superior a 20 atm durante 12 horas, promove a hidroxidação e a subsequente conversão nos correspondentes *n*-alcanos (Esquema 8).

Este método permite a obtenção de policetonas (19–21) e a subsequente reação de hidroxidação parece ser de aplicação geral para uma variedade de produtos de condensação aldólica com diferentes comprimentos da cadeia carbônica (Esquema 9). Este método proporciona uma maneira fácil de produzir *n*-alcanos, tais como *n*-nonano (16), *n*-pentadecano (17) e *n*-dodecano (22), isolados com rendimentos entre 65–87% com base nas correspondentes policetonas [61].



Esquema 8. Síntese *one-pot* de *n*-nonano (16) e de *n*-pentadecano (17).



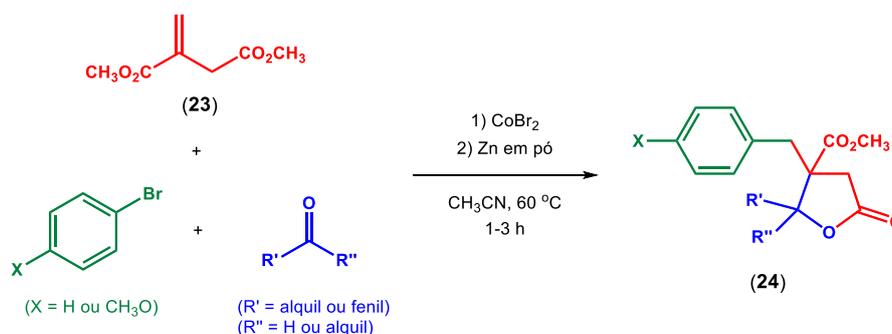
Esquema 9. Conversão de derivados de furano com cadeia estendida em policetonas e *n*-alcacos.

2.5. Conversão de derivados de ácido itacônico

O ácido itacônico é um produto facilmente obtido por fermentação de açúcares extraídos da madeira e de resíduos agrícolas [13]. Este composto é um bloco de construção química totalmente sustentável, que faz parte da plataforma das 12 moléculas derivadas de carboidratos selecionadas pelo Departamento de Energia dos EUA [40]. Além disso, o baixo custo, a toxicidade insignificante e as interessantes características estruturais, tornam este composto um excelente candidato para um programa de síntese sustentável. De fato, o potencial do ácido itacônico não passou totalmente despercebido, pois é um importante precursor na indústria de polímeros [62] e a sua estrutura tem sido explorada por suas propriedades biológicas [63]. Porém, surpreendentemente, a utilização do ácido itacônico na síntese de produtos mais complexos com alto valor agregado ainda é inexplorada.

Um artigo de revisão bastante recente [64]

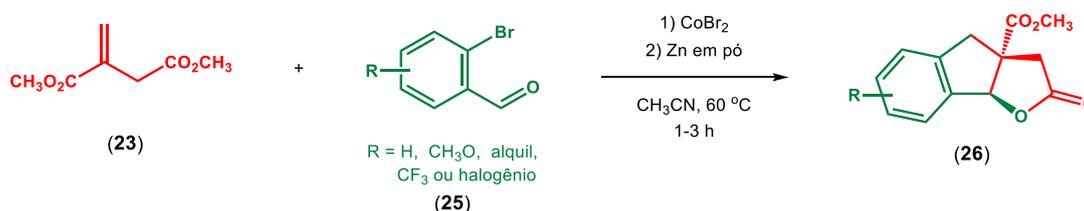
discute o uso do ácido itacônico e seus derivados como materiais de partida para a síntese de um diversificado leque de compostos heterocíclicos. Dentre os inúmeros compostos cujas sínteses estão descritas nesse artigo, destaca-se a síntese multicomponente utilizando o itaconato de dimetila (23), brometos arílicos e diversos compostos carbonílicos, catalisada por brometo de cobalto e zinco metálico [65], com o objetivo de preparar γ -butirolactonas (24) densamente funcionalizadas, conforme mostrado no Esquema 10. Este processo multicomponente ocorre através de uma sequência de reações de metalação, adição conjugada, condensação aldólica e lactonização; tolerando uma grande variedade de substituintes no componente brometo de arila, sendo ainda compatível com uma grande diversidade de aldeídos e cetonas. Esta metodologia foi utilizada para sintetizar novos análogos do ácido paracônico, com o intuito de realizar avaliação de citotoxicidade [66].



Esquema 10. Síntese multicomponente de γ -butirolactonas (24) multisubstituídas utilizando itaconato de dimetila (23), brometos arílicos e compostos carbonílicos.

Num estudo relacionado, explorando o processo multicomponente mencionado acima, os mesmos autores descobriram que a combinação de itaconato de dimetila (23) e *ortho*-bromobenzaldeídos substituídos (25) produz uma reação dominó que

fornece compostos tricíclicos do tipo ciclopenta[b]furan-2-onas (26), análogos ao núcleo tricíclico ABC da família de estrigolactonas de hormônios vegetais [67] (Esquema 11).



Esquema 11. Síntese de compostos tricíclicos (26) utilizando itaconato de dimetila (23) e derivados de *ortho*-bromobenzaldeído (25).

3. APLICAÇÃO DOS PRINCÍPIOS DA QUÍMICA VERDE NA SÍNTESE A PARTIR DE BIOMASSA

A produção de produtos químicos de maneira ambientalmente correta a partir de recursos renováveis é um tópico muito amplo [1, 68-72]. Vários artigos de revisão abordam o desenvolvimento alcançado nos últimos anos na área de biomassa renovável como fonte de produtos químicos, bem como as possíveis rotas de conversão e os vários tipos de produtos obtidos [73-75].

O uso de fontes renováveis de carbono cumpre um dos princípios básicos da química verde, mas não necessariamente os demais [76]. Uma revisão cuidadosa da literatura indica que existem benefícios contrastantes na química verde, dependendo das matérias primas usadas, dos processos químicos utilizados e dos produtos obtidos. Os processos que requerem muitas etapas de conversão e de separação afetam de maneira geral a economia de átomos [77], a

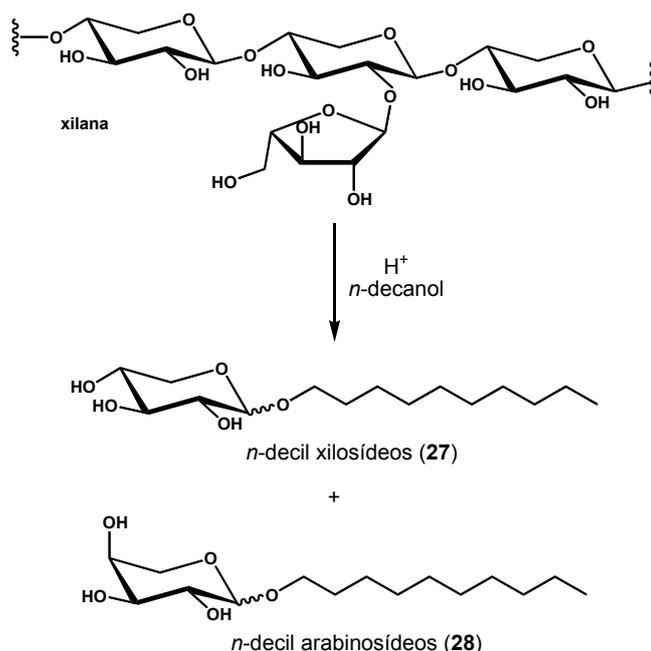
demanda de energia e a geração de resíduos [78]. A proporção de carbono renovável nos produtos finais também é susceptível de diminuição com o aumento do número de etapas sintéticas. Por causa da composição heterogênea das matérias primas renováveis, as tecnologias de limpeza, separação e purificação da biomassa, realizadas de maneira energeticamente eficientes, são processos muito importantes [79]. Os processos de conversão de biomassa que envolve uma ou poucas etapas e que não exijam a separação dos intermediários são certamente mais eficientes em termos de utilização de biomassa e de minimização de resíduos, em comparação com a abordagem tradicional que, geralmente, envolvem muitas etapas [80].

A literatura contém inúmeros exemplos de conversão de biomassa em produtos finais através de processos catalíticos *one-pot* [79,80]. Misturas de moléculas com funções químicas semelhantes, tais como polióis ou compostos graxos, podem ser usadas para a fabricação de produtos, dispensando a

necessidade de isolamento e purificação das moléculas de interesse. Esta cadeia de valor é ambientalmente correta e economicamente sustentável, pois requer apenas um pequeno número de etapas de conversão da biomassa bruta nos produtos finais de interesse.

O Esquema 12 ilustra a conversão *one-pot* do xarope de farelo de trigo em uma mistura de surfactantes do tipo alquil-pentosídeos (**27** e **28**), pela reação desse xarope com *n*-decanol, na presença de

uma solução aquosa de ácido sulfúrico diluído a 90 °C. O rendimento total de *n*-decil-xilosídeos (**27**) e de *n*-decil-arabinosídeos (**28**) é de 63%, enquanto que o resíduo sólido do farelo de trigo que não reagiu contém glucana, celulose, proteínas e lignina [81]. A mistura não purificada desses alquil-pentosídeos possui boas propriedades de tensão superficial, sendo potencialmente utilizáveis como material de baixo custo, não tóxico, na forma de um surfactante biodegradável adequado para a lavagem de louças e de roupas, além de várias outras aplicações [82].



Esquema 12. Conversão *one-pot* do xarope de farelo de trigo em alquil-pentosídeos (**27** e **28**).

A literatura também contém diversos artigos que relatam a obtenção de uma grande variedade de compostos com arquiteturas moleculares mais complexas [80]. Recentemente, foi publicado um artigo de revisão com foco na preparação de surfactantes de base biológica, definidos como sendo moléculas anfifílicas, não detergentes, em que os átomos de carbono são derivados de matérias primas renováveis [83]. Este artigo descreve a síntese de um agente tensoativo catiônico, com propriedades antimicrobianas, obtido a partir da lisina protegida por carboxibenzila, glicidol e quatro equivalentes de cloreto de acila, obtido a partir de ácido graxo (Figura 4).

Um artigo recente e muito interessante [84] descreve a utilização de resíduos de casca de laranja como matéria prima para realizar uma síntese *one-pot*

de forma simples e fácil de pontos fluorescentes de carbono (*carbon dots*), usando um método hidrotérmico de carbonização, em meio aquoso, em temperatura moderada (Figura 5). Este procedimento constitui um método fácil e ambientalmente correto que pode ser utilizado para a produção em larga escala do produto de interesse.

Os pontos fluorescentes de carbono (*carbon dots*) resultantes desse processo contêm uma grande quantidade de grupos funcionalizados com oxigênio. O tratamento hidrotérmico usado gera pontos que se assemelham a grupos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, tais como os polímeros a base de furano ou de carbono. Esses *clusters* consistem em carbonos com hibridizações sp^2 e sp^3 com interessante propriedade de luminescência. Os pontos fluorescentes de carbono (*carbon dots*) preparados

dessa maneira têm atraído considerável atenção em várias áreas de pesquisa, pois eles possuem as vantagens da síntese ambientalmente correta, são altamente solúveis em meio aquoso e são

luminescentes. Esses materiais têm aplicação potencial como marcadores fluorescentes e como catalisadores eficientes em biociências e nas ciências da energia [84].

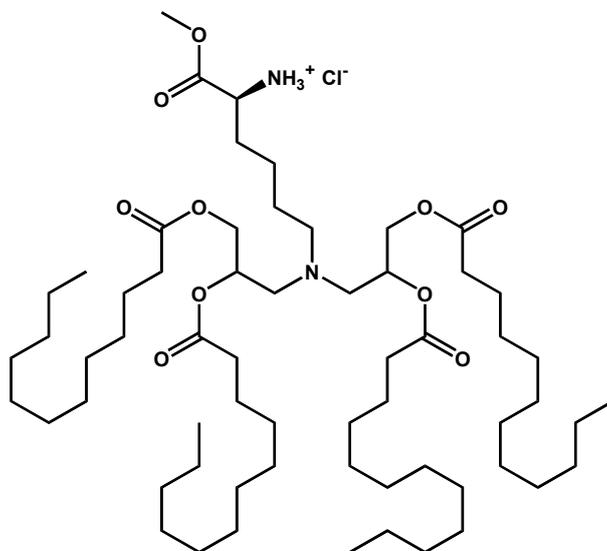


Figura 4. Surfactante derivado de lisina, glicidol e ácidos graxos.

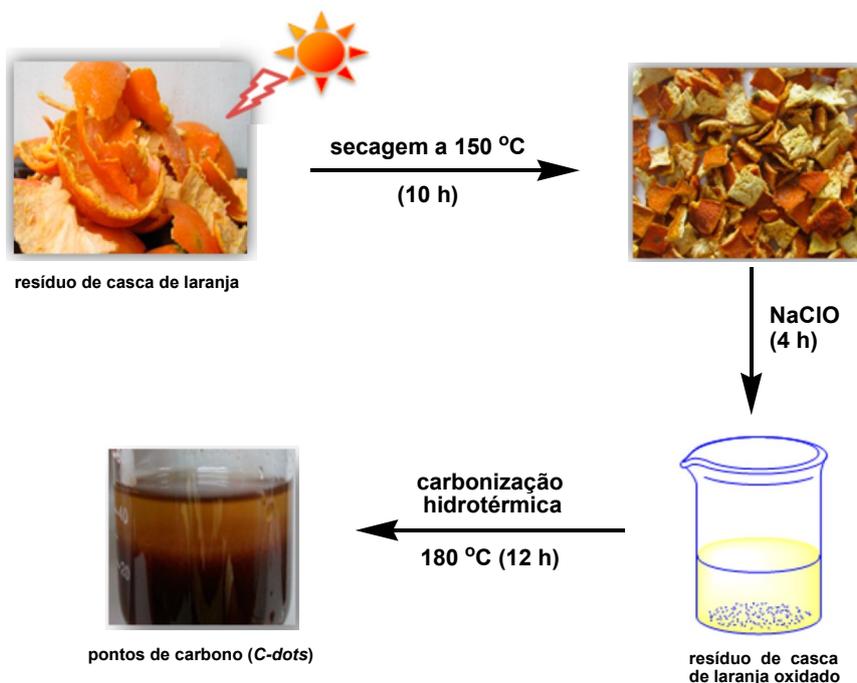


Figura 5. Formação de pontos de carbono (*carbon dots*) pelo tratamento hidrotérmico de resíduos de casca de laranja.

4. FONTES ALTERNATIVAS DE ENERGIA

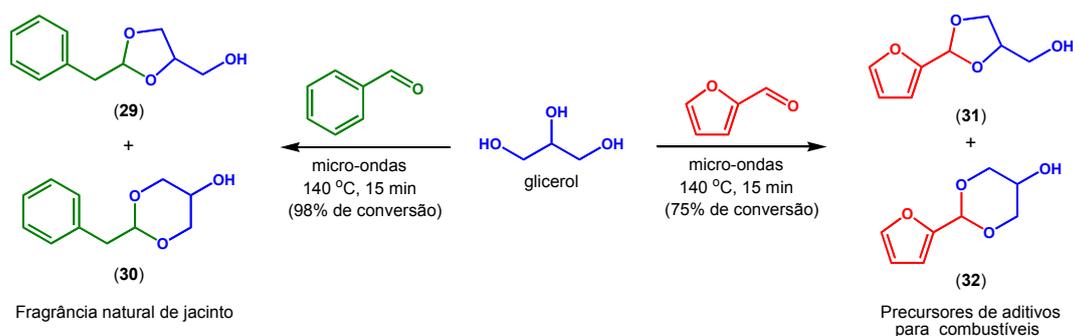
O uso de aquecimento por micro-ondas para

realizar transformações químicas tem aumentado muito ao longo dos últimos anos [1]. A expansão para

outras áreas da química inclui os trabalhos em síntese orgânica, catálise, pesquisa farmacêutica e química de polímeros, entre outras. A energia de micro-ondas é atraente na área da química, pois provoca a transferência de energia de maneira altamente eficiente, aumenta a seletividade e reduz significativamente o tempo de reação [85].

Um artigo bastante recente [86] descreve o uso de um catalisador inédito e um protocolo sem a utilização de solvente para realizar a acetalização

assistida por micro-ondas do glicerol com compostos carbonílicos. Conforme mostrado no Esquema 13, foram obtidos elevados rendimentos de acetais ou cetais cíclicos, incluindo a preparação de componentes da fragrância natural de jacinto (**29** e **30**), com elevado valor comercial, e de precursores de aditivos para combustíveis (**31** e **32**). Esta metodologia não requer quantidade excessiva de solventes ou de catalisadores preciosos e fornece uma abordagem limpa e ambientalmente correta para a valorização de glicerol.



Esquema 13. Transformação assistida por micro-ondas do glicerol em componentes da fragrância natural de jacinto (**29** e **30**) e em precursores de aditivos para combustíveis (**31** e **32**).

Outro artigo também recente [87] revisa o emprego da radiação de micro-ondas como fonte de energia para realizar a síntese de compostos heterocíclicos, análogos de produtos naturais biologicamente ativos, usando como matéria prima quiral carboidratos com pequena massa molecular. O emprego de pequenas quantidades de solventes, ou o uso de sistemas sem solventes utilizando suportes sólidos, permite a realização das reações em tempos muito mais curtos e em condições ambientalmente mais limpas para a preparação dos produtos de interesse, tornando esta abordagem sintética altamente satisfatória para a obtenção dos compostos alvo na escala de gramas.

O ultrassom é outra fonte alternativa de energia importante para ser utilizada em processos químicos. A sonoquímica, que aborda os efeitos químicos das aplicações de ondas ultrassônicas, tem por objetivo reduzir o consumo de energia e aumentar a seletividade dos produtos sintéticos. O ultrassom tem sido aplicado em diversas áreas, tais como a ciência dos materiais, a química de polímeros, a degradação de contaminantes ambientais, o projeto de novos reatores e diversas aplicações sintéticas, entre muitas outras [88]. A alta frequência de elevada

energia do ultrassom promove a cavitação, o aquecimento e a geração de radicais livres. Esses efeitos podem facilitar o tratamento de biomassa através da redução do tamanho das partículas, aumentando a superfície específica e melhorando a transferência de massa. Este assunto encontra-se convenientemente discutido no livro recentemente editado por H. Xie e N. Gathergood [80].

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Muitos grupos de pesquisa têm contribuído para o aumento da aplicação dos princípios da química verde para o manuseio de biomassa ao longo dos últimos anos. Químicos e empresas químicas têm procurado ativamente alternativas mais ecológicas que possam substituir as suas práticas atuais de fabricação. Um progresso significativo já foi feito em várias áreas de pesquisa importantes, tais como o uso de novos catalisadores multifuncionais, solventes ambientalmente benignos, líquidos iônicos preparados a partir de biomateriais renováveis e o uso de energias alternativas, especialmente a radiação de micro-ondas. Todas essas iniciativas devem contribuir para o desenvolvimento de uma nova indústria química com

base em matérias primas renováveis.

Porém, alguns desafios técnicos ainda permanecem. Atualmente, torna-se obrigatório projetar ou melhorar as tecnologias que permitam realizar análises *on-line* dos processos químicos desenvolvidos em laboratórios, bem como melhorar a utilização dos diversos métodos de separação, aperfeiçoar os processos químicos e melhorar eficiência energética, entre outros.

6. AGRADECIMENTOS

O autor agradece a Embrapa Agroenergia pelo suporte financeiro concedido para a obtenção de diversos produtos químicos renováveis e para a realização de diversas reações químicas de maneira ambientalmente correta.

7. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Clark, J.; Deswarte, F., eds.; *Introduction to Chemicals from Biomass*, John Wiley & Sons: Chichester, 2008.
- [2] Daoutidis, P.; Kelloway, A.; Marvin, W. A.; Rangarajan, S.; Torres, A. I. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2013**, *2*, 442. [\[CrossRef\]](#)
- [3] Kamm, B.; Gruber, P. R.; *Biorefineries – Industrial Processes and Products*. Em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH: Weinheim, 2005, vol. 4, p.101–133.
- [4] Rubin, E. M. *Nature* **2008**, *454*, 841. [\[CrossRef\]](#)
- [5] Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044. [\[CrossRef\]](#)
- [6] Mäki-Arvela, P.; Holmbom, B.; Salmi, T.; Murzin, D. Y. *Catal. Rev.* **2007**, *49*, 197. [\[CrossRef\]](#)
- [7] Silva, S. P. M.; Lopes, A. M. C.; Roseiroa, L. B.; Bogel-Lukasik, R. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 16040.
- [8] van Spronsen, J.; Cardoso, M. A. T.; Witkamp, G. J.; Jong, W.; Kroon, M. C. *Chem. Eng. Process.* **2011**, *50*, 196. [\[CrossRef\]](#)
- [9] Zavrel, M.; Bross, D.; Funke, M.; Büchs, J.; Spiess, A. C. *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 2580. [\[CrossRef\]](#)
- [10] Wang, Y.; Libin Wu, L.; Wang, C.; Yu, J.; Yang, Z. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 7190. [\[CrossRef\]](#)
- [11] Silveira, C. V.; Trevisan, M. T. S.; Rios, J. B.; Erben, G.; Haubner, R.; Pfundstein, B.; Owen, R. W. *Food Chem. Toxicol.* **2010**, *48*, 1597. [\[CrossRef\]](#)
- [12] Lin, T. C.; Fang, J. M.; Cheng, Y. S. *Phytochemistry* **1999**, *51*, 793. [\[CrossRef\]](#)
- [13] Corma, A.; Iborra, S.; Velty, A. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2411. [\[CrossRef\]](#)
- [14] Budroni, G.; Corma, A. *J. Catal.* **2008**, *257*, 403. [\[CrossRef\]](#)
- [15] Chheda, J. N.; Dumesic, J. A. *Catal. Today* **2007**, *123*, 59. [\[CrossRef\]](#)
- [16] Moiseev, I. I. *Russ. Chem. Rev.* **2013**, *82*, 616. [\[CrossRef\]](#)
- [17] Ha, Y. L.; Grimm, N. K.; Pariza, M. W. *Carcinogenesis* **1987**, *8*, 1881. [\[CrossRef\]](#)
- [18] Whigham, L. D.; Watras, C. A.; Scholler, D. A. *Am. J. Clin. Nutr.* **2007**, *85*, 1203. [\[PubMed\]](#)
- [19] Chin, S. F.; Liu, W.; Storkson, M.; Ha, Y. L.; Pariza, M. W. *J. Food Compos. Anal.* **1992**, *5*, 185. [\[CrossRef\]](#)
- [20] Whigham, L. D.; Cook, M. E.; Atkinson, R. L. *Pharmacol. Res.* **2000**, *42*, 503. [\[CrossRef\]](#)
- [21] Mougios, V.; Matsakas, A.; Petridou, A.; Ring, S.; Sagredos, A.; Melissopoulou, A.; Tsigilis, N.; Nikolaidis, M. *J. Nutr. Biochem.* **2001**, *12*, 585. [\[CrossRef\]](#)
- [22] O “fator E” (também chamado de Fator Ambiental ou *Environmental Factor*) foi introduzido por Roger Sheldon no final dos anos 1980 para avaliar o impacto ambiental dos processos de fabricação. O “fator E” é a quantidade real de resíduos produzidos no processo (kg de resíduos / kg do produto desejado). Leva em conta o rendimento químico e inclui reagentes, perdas de solventes, todos os produtos auxiliares do processo e até mesmo o combustível. Um “fator E” mais elevado significa mais resíduos e, conseqüentemente, um maior impacto ambiental negativo. O “fator E” ideal é zero. Ver: Sheldon, R. A. *Chem. Ind.* **1992**, 903. Sheldon, R. A. *Chemtech* **1994**, 38. Sheldon, R. A. *Green Chem.* **2007**, *9*, 1273. [\[CrossRef\]](#)
- [23] Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S.; Mifsud, M.; Velty, A. *Green Chem.* **2010**, *12*, 99. [\[CrossRef\]](#)
- [24] Holladay, J. E.; Bozell, J. J.; White, J. F.; Johnson, D. *Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume II – Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin*, U. S. Department of Energy, 2007.
- [25] Uma série de novos líquidos iônicos foram preparados a partir de biomateriais renováveis através de um rota sintética ambientalmente correta, pela simples neutralização de aminoácidos. Ver: Liu, Q. P.; Hou, X. D.; Li, N.; Zong, M. H. *Green Chem.* **2012**, *14*, 304. [\[CrossRef\]](#)
- [26] Lu, Y.; Wey, X. Y.; Zong, Z. M.; Lu, Y. C.; Zhao, W.; Cao, J. P. *Prog. Chem.* **2013**, *25*, 838.
- [27] Varanasi, P.; Singh, P.; Auer, M.; Adams, P. D.; Simmons, B. A.; Singh, S. *Biotechnol. Biofuels* **2013**, *6*, 14. [\[CrossRef\]](#)
- [28] (a) Wen, J. L.; Yuan, T. Q.; Sun, S. L.; Xu, F.; Sun, R. C. *Green Chem.* **2014**, *16*, 181. (b) Chatel, G.; Rogers, R. D. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2014**, *2*, 322. [\[CrossRef\]](#)
- [29] Yang, L.; Seshan, K.; Li, Y. *Catal. Commun.* **2013**, *30*, 36. [\[CrossRef\]](#)
- [30] Yang, L.; Zhou, W.; Seshan, K.; Li, Y. *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2013**, *368–369*, 61. [\[CrossRef\]](#)
- [31] Brandt, A.; Gräsvik, J.; Hallett, J. P.; Welton, T. *Green Chem.* **2013**, *15*, 550. [\[CrossRef\]](#)
- [32] Lichtenhaler, F. W.; Peters, S.; *C. R. Chimie* **2004**, *7*, 65. [\[CrossRef\]](#)
- [33] Chheda, J. N.; Huber, G. W.; Dumesic, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7164. [\[CrossRef\]](#)
- [34] Centi, G.; Lanzafame, P.; Perathoner, S. *Catal. Today* **2011**, *167*, 14. [\[CrossRef\]](#)
- [35] Zhou, C. H.; Xia, X.; Lin, C. X.; Tong, D. S.; Beltramini, J. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5588. [\[CrossRef\]](#)
- [36] Davda, R. R.; Shabaker, J. M.; Huber, G. W.; Cortright, R. D.; Dumesic, J. A. *Appl. Catal. B* **2005**, *56*, 171. [\[CrossRef\]](#)

- [37] Ragauskas, A. J.; Williams, C. K.; Davison, B. H.; Britovsek, G.; Cairney, J.; Eckert, C. A.; Frederick, W. J.; Hallet, J. P.; Leak, D. J.; Liotta, C. L.; Mielenz, J. R.; Murphy, R.; Templer, R.; Tschaplinski, T. *Science* **2006**, *56*, 484. [\[CrossRef\]](#)
- [38] Yan, N.; Zhao, C.; Gan, W. J.; Kou, Y. *Chin. J. Catal.* **2006**, *27*, 1159.
- [39] Kobayashi, H.; Fukuoka, A. *Green Chem.* **2013**, *15*, 1740. [\[CrossRef\]](#)
- [40] Werpy, T.; Petersen, G.; *et al.* *Top Value Added Chemicals from Biomass. Volume I – Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas*, U. S. Department of Energy, 2004.
- [41] Bozell, J. J.; Petersen, G. R. *Green Chem.* **2010**, *12*, 539. [\[CrossRef\]](#)
- [42] Gallezot, P. *Catal. Today* **2011**, *167*, 31. [\[CrossRef\]](#)
- [43] Sheldon, R. A. *Green Chem.* **2014**, *16*, 950. [\[CrossRef\]](#)
- [44] Lewkowsky, J. *ARKIVOC* **2001**, 17.
- [45] van Putten, R. J.; van der Waal, J. C.; Rasrendra, C. B.; Heeres, H. J.; de Viers, J. G. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 1499. [\[CrossRef\]](#)
- [46] Stahlberg, T.; Fu, W.; Woodley, J. M.; Riisager, A. *ChemSusChem* **2011**, *4*, 451. [\[CrossRef\]](#)
- [47] Climent, M. J.; Corma, A.; Iborra, S. *Green Chem.* **2011**, *13*, 520. [\[CrossRef\]](#)
- [48] Rosatella, A. A.; Simeonov, S. P.; Frade, R. F. M.; Afonso, C. A. M. *Green Chem.* **2011**, *13*, 754. [\[CrossRef\]](#)
- [49] Zakrzewska, M. E.; Bogel-Lukasik, E.; Bogel-Lukasik, R. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 397. [\[CrossRef\]](#)
- [50] Dutta, S.; De, S.; Saha, B. *ChemPlusChem* **2012**, *77*, 259. [\[CrossRef\]](#)
- [51] Buntara, T.; Noel, S.; Phua, P. H.; Melián-Cabrera, I.; de Vries, J. G.; Heeres, H. J. *Top. Catal.* **2012**, *55*, 612. [\[CrossRef\]](#)
- [52] Mascal, M.; Dutta, S. *Green Chem.* **2011**, *13*, 40. [\[CrossRef\]](#)
- [53] Mascal, M.; Dutta, S. *Green Chem.* **2011**, *13*, 3101. [\[CrossRef\]](#)
- [54] Simeonov, S. P.; Coelho, J. A. S.; Afonso, C. A. M. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1388. [\[CrossRef\]](#)
- [55] Abou-Yousef, H.; Hassan, E. B.; Steele, P. *J. Fuel Chem. Technol.* **2013**, *41*, 214.
- [56] Takagaki, A.; Ohara, M.; Nishimura, S.; Ebitani, K. *Chem. Commun.* **2009**, 6276. [\[CrossRef\]](#)
- [57] Lee, J. W.; Ha, M. G.; Yi, Y. B.; Chung, C. H. *Carbohydrate Res.* **2011**, *346*, 177. [\[CrossRef\]](#)
- [58] Liu, J.; Tang, Y.; Wu, K.; Bi, C.; Cui, Q. *Carbohydrate Res.* **2012**, *350*, 20. [\[CrossRef\]](#)
- [59] Keith, J. M.; Kim, J. K.; Alexander, L.; Wu, R.; Martin, R. L.; Batista, E. R.; Michalczyk, R.; Scott, B.; Hanson, S. K.; Sutton, A. D.; Gordon, J. C.; Silks, L. A. P. *Curr. Org. Chem.*, no prelo.
- [60] Silks, L. A.; Gordon, J. C.; Wu, R.; Hanson, S. K. *Method of carbon chain extension using novel aldol reaction, US patent 20120289720 A1* **2012**.
- [61] Sutton, A. D.; Waldie, F. D.; Wu, R.; Schlaf, M.; Silks, L. A.; Gordon, J. C. *Nature Chem.* **2013**, *5*, 428. [\[CrossRef\]](#)
- [62] Itaconic acid. Em *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, 4th ed., Kroschwitz, J.; Home-Grant, M.; eds. John Wiley & Sons: New York, 1997, vol. 14, p. 952.
- [63] (a) Bagavant, G.; Gole, S. R.; Joshi, W.; Soni, S. B. *Ind. J. Pharm. Sci.* **1994**, *56*, 80. (b) Karanov, E. N.; Georgiev, G. T.; Mavrodiev, S. I.; Aleksieva, V. S. *Acta Hort.* **1989**, *239*, 243.
- [64] Medway, A. M.; Sperry, J. *Green Chem.* **2014**, *16*, 2084. [\[CrossRef\]](#)
- [65] (a) Le Floch, C.; Le Gall, E.; Léonel, E.; Koubaa, J.; Martens, T.; Retailleau, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 5279. [\[CrossRef\]](#) (b) Le Floch, C.; Le Gall, E.; Léonel, E. *Pure Appl. Chem.* **2011**, *83*, 621. [\[CrossRef\]](#)
- [66] Le Floch, C.; Le Gall, E.; Léonel, E.; Martens, T.; Cresteil, T. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 7054. [\[CrossRef\]](#)
- [67] Le Floch, C.; Laymond, K.; Le Gall, E.; Léonel, E. *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 823. [\[CrossRef\]](#)
- [68] Anastas, P. T.; Warner, J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: Oxford, 1998.
- [69] (a) Sanseverino, A. M. *Quim. Nova* **2000**, *23*, 102. [\[CrossRef\]](#) (b) Silva, F. M.; Lacerda, P. S. B.; Jones Jr., J. *Quim. Nova* **2005**, *28*, 103. [\[CrossRef\]](#)
- [70] Tundo, P.; Rossi, R. H.; eds.; *Química Verde en Latinoamérica*, Green Chemistry Series, vol. 11, Venice, 2004.
- [71] Sheldon, R. A.; Arends, I. W.; Habefeld, U. eds.; *Green Chemistry and Catalysis*, Wiley-VCH: West Sussex, 2007. [\[CrossRef\]](#)
- [72] Sharma, S. K.; *Green Chemistry for Environmental Sustainability*, Series Advancing Sustainability Through Green Chemistry and Engineering, CRC Press: Boca Raton, 2010.
- [73] Corrêa, A. G.; Zuin, V. G.; Ferreira, V. F.; Vazquez, P. G. *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1643. [\[CrossRef\]](#)
- [74] Xu, Y.; Hanna, M. A.; Isom, L. *Open Agric. J.* **2008**, *2*, 54. [\[CrossRef\]](#)
- [75] Sheldon, R. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1437. [\[CrossRef\]](#)
- [76] Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C. *Quim. Nova* **2003**, *26*, 123. [\[CrossRef\]](#)
- [77] (a) Trost, B. M. *Science* **1991**, *254*, 1471. [\[CrossRef\]](#) (b) Trost, B. M. *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259. [\[CrossRef\]](#) (c) Dupont, J. *Quim. Nova* **2000**, *23*, 825. [\[CrossRef\]](#)
- [78] Ballini, R. ed.; *Eco-Friendly Synthesis of Fine Chemicals*, RSC Green Chemistry Series, Royal Society of Chemistry Publications: Cambridge, 2009.
- [79] Gallezot, P. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1538. [\[CrossRef\]](#)
- [80] Xie, H.; Gathergood, N. eds.; *The Role of Green Chemistry in Biomass Processing and Conversion*, John Wiley & Sons: Hoboken, 2013.
- [81] Marinkovic, S.; Estrine, B. *Green Chem.* **2010**, *12*, 1929. [\[CrossRef\]](#)
- [82] Martel, F.; Estrine, B.; Plantier-Royon, R.; Hoffmann, N.; Portela, C. *Top. Curr. Chem.* **2010**, *294*, 79. [\[CrossRef\]](#)
- [83] Foley, P.; Kermanshahi, A.; Beach, E. S.; Zimmerman, J. B. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1499. [\[CrossRef\]](#)
- [84] Prasannan, A.; Imae, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 15673. [\[CrossRef\]](#)

- [85] Loupy, A. ed.; *Microwaves in Organic Synthesis*, 2nd ed., Wiley-VCH: Weinheim, 2006. [\[CrossRef\]](#)
- [86] Pawar, R. R.; Jadhav, S. V.; Bajaj, H. C. *Chem. Eng. J.* **2014**, 235, 61. [\[CrossRef\]](#)
- [87] Pistara, V.; Rescifina, A.; Chiacchio, M. A.; Corsaro, A. *Curr. Org. Chem.* **2014**, 18, 417. [\[CrossRef\]](#)
- [88] Chen, D.; Sharma, S. K.; Mudhoo, A. eds.; *Handbook on Applications of Ultrasound: Sonochemistry for Sustainability*, CRC Press: Boca Raton, 2011.

Molecular Iodine: Efficient Catalyst for the Synthesis of Baylis-Hillman Adducts

Digambar D. Gaikwad^a, Hussain Sayyed^b, Rajendra P. Pawar^c, Mazahar Farooqui^{d*}

^aDepartment Of Chemistry, Govt. College of Arts & Sciences, Aurangabad-4310001, India.

^bDepartment Of Chemistry, Sir Sayyed College, Aurangabad-4310001, India.

^cDepartment of Chemistry, Deogiri College, Aurangabad- 431001, India.

^dDrRafiqZakaria College for women, Aurangabad- 43100, India.

Article history: Received: 17 January 2013; revised: 27 March 2013; accepted: 22 April 2013. Available online: 10 July 2014.

Abstract: Baylis-Hillman reaction of aryl aldehydes with methyl and ethyl acrylate has been carried out efficiently in presence of DMSO and molecular iodine.

Keywords: Baylis-Hillman reaction; aryl aldehydes; ethyl acrylate; molecular iodine

1. INTRODUCTION

The Baylis-Hillman reaction has roots back in 1968 when Morita described the reaction of an aldehydes with acrylic compounds catalyzed by tricyclohexylphosphine [1]. He named this transformation as a carbinol addition. Great progress has been made in the reaction and first reported in 1972 the reaction of acetaldehyde with ethyl acrylate and acetonitrile in the presence of catalytic amount of DABCO (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) has been reported and named as Baylis-Hillman reaction and even a catalytic asymmetric synthesis has been obtained from this reaction. This reaction has been developed enormously over the past few years due to its wide applicability towards formation of multifunctional derivatives, heterocycles and natural products [2].

Baylis-Hillman reaction is one of important tool used in carbon-carbon bonds forming organic synthesis. Baylis-Hillman adducts have been widely used in the synthesis of several useful acyclic compounds and cyclic compounds including heterocyclic ones. These reactions suffered from some drawbacks some low reaction rates and difficult work up procedure.

Recently synthesis of Baylis-Hillman adduct

by using 4-hydroxy-2-naphthalic acids and benzaldehydesuccinimides [1], KCN in DMSO/H₂O₂, AC₂O/amberlyst-15 [3], *N*-sulfonylimines [4]. The major drawbacks from this reaction are it has been reported relative slowness associated with very low chemical yields (5-10%). To solve this problem various modifications in experimental protocol have been proposed; such as use of microwaves [5] salts and metals [6], ionic liquids [7], an aqueous medium [8] or the use of a Lewis acid, either as catalyst or as promoter [9]. Use of ultrasound also accelerates the rate of these reactions [10]. Baylis-Hillman adducts of catalytic hydrogenation reactions [11], pyrazole carbaldehydes under the influence of DABCO [12], aprotic polar solvents [13], aminomethylbenzotriazoles [14], polystyrene-supported proline as recyclable catalyst in the reaction of arylaldehydes and methyl or ethyl vinyl ketone [15], salicylic *N*-tosylimine with methyl, ethyl and vinyl ketones [16], bisphenol-based bifunctional organocatalyst [17], pyridinium ionic liquids-accelerated amine-catalyzed [18], chiral bifunctional phosphine amides as catalysts [19, 20], ethyl acetate with methyl and ethyl vinyl ketone [21, 22]. Nevertheless, most of these methods suffer from unsatisfactory products yields, critical product isolation procedures, expensive and detrimental precursors and harsh reaction conditions, which limit

* Corresponding author. E-mail: mazahar_64@rediffmail.com

their use under the aspects of environmentally benign processes.

Recently, molecular iodine has received considerable attention as an inexpensive, nontoxic, readily available catalyst for various organic transformations, affording the corresponding products in excellent yields with high selectivity. The mild Lewis acidity associated with iodine enhanced its usage in organic synthesis to realize several organic transformations using stoichiometric levels to catalytic amounts. Owing to numerous advantages associated with this eco-friendly element, iodine has been explored as a powerful catalyst for various organic transformations. However, there is no example of asymmetric synthesis of hydroxyl compounds using molecular iodine as a catalyst. As part of our ongoing interest, in the use of cheap and eco-friendly materials as catalyst for various organic transformations, we had the opportunity to look into the synthesis of Baylis-Hillman adduct by using molecular iodine.

Here in we report the synthesis Baylis-Hillman adducts in different organic solvents like methanol, ethanol, acetonitrile, toluene, DMF and DMSO. DMSO solvent offered good yield of product in comparison to the other solvent system using catalytic amount of molecular iodine. Whereas, in absence of iodine reaction cannot proceed, even after time period of 24 hrs. We have been demonstrated an efficient and mild protocol for the synthesis of Baylis-Hillman adducts in DMSO using catalytic amount of molecular iodine in excellent yields at room temperature.

2. MATERIAL AND METHODS

TLC routinely checked the purity of the synthesized compounds on silica gel coated plates. IR spectra are recorded in KBr pellets on a Perkin-Elmer FTIR, PMR spectra are recorded on Perkin-Elmer Jeol FX 90 QC 300 MHz instrument in CDCl₃, chemical shifts are reported in δ values using TMS as an internal standard. Organic solutions were dried over anhydrous Na₂SO₄ and concentrated below 40 °C in vacuum.

2.1. Procedure for the synthesis of Baylis-Hillman adduct (6)

To stirred mixture of benzaldehydes 1.06 g (10 mmol) in 5 mL DMSO, then add methyl acrylate (10

mmol) and catalytic amount of molecular iodine 2 mg (0.015 mmol) was added. The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 hrs. Progress of the reaction was monitored on TLC. After completion of reaction, the mixture was poured onto crushed ice and the mixture was further stirred for 30 minutes. The reaction mixture was extracted with ether (3 X 10 mL), washed with aqueous sodium thiosulphate solution to remove iodine and subsequently with water. After the usual aqueous workup and using flash column chromatography (hexane/ethyl acetate, 8:2), we could obtain the desired compound in 81% isolated yield as a thick liquid.

2.2. Spectral Data

Methyl-3-hydroxy-3-phenyl-2-methylenepropanoate (1): Colourless oil. Yield: 86%. IR (cm⁻¹) 3308, 1708, 1628; ¹H-NMR (δ): 3.09 (1H, b), 3.70 (3H, s), 5.54 (1H, s), 5.80 (1H, s), 6.31 (1H, s), 7.28–7.41 (5H, m); ¹³C-NMR (δ): 175.00, 150.82, 126.86, 126.09, 123.74, 117.04, 108.22, 58.97, 40.07; MS (m/z): 192, 174, 161, 105, 77, 55.

Methyl-hydroxy-3-(4-methylphenyl)-2-methylene-propanoate (2): Colorless oil. Yield: 80%. IR (cm⁻¹) 3445, 1722, 1630; ¹H-NMR (δ): 2.36 (3H, s), 2.90 (1H, b), 3.74 (3H, s), 5.56 (1H, s), 5.87 (1H, d), 6.35 (1H, s), 7.18 (2H, d), 7.30 (2H, d); ¹³C-NMR (δ): 166.75, 142.28, 138.49, 137.46, 129.09, 126.57, 125.60, 72.93, 51.58.

Methyl-3-hydroxy-3-(4-methoxyphenyl)-2-methylenepropanoate (3): Colourless oil. Yield: 85%. IR (cm⁻¹) 3433, 1720, 1630; ¹H-NMR (δ): 3.14 (1H, b), 3.68 (3H, s), 3.76 (3H, s), 5.59 (1H, s), 5.85 (1H, s), 6.29 (1H, s), 6.86 (2H, dd), 7.28 (2H, dd); ¹³C-NMR (δ): 166.73, 159.17, 142.26, 133.52, 127.89, 125.32, 113.72, 72.43, 55.06, 51.71; MS (m/z): 222, 143, 115, 105, 91, 83.

Methyl-3-hydroxy-3-(4-nitrophenyl)-2-methylene-propanoate (4): Colourless oil. Yield: 82%. IR (cm⁻¹): 3433, 1720, 1630, ¹H-NMR (δ): 3.12 (1H, b), 3.71 (3H, s), 5.61 (1H, s), 5.88 (1H, s), 6.37 (1H, s), 7.55 (2H, d), 8.16 (2H, d); ¹³C-NMR (δ): 166.43, 148.72, 147.48, 144.09, 127.37, 127.16, 123.58, 72.51, 52.09; MS (m/z): 237, 220, 205, 177, 150, 115, 77, 55.

Methyl-3-hydroxy-3-(4-chlorophenyl)-2-methylpropanoate (5): Colourless oil. Yield: 80%. ¹H-NMR (δ): 3.14 (1H, b), 3.55 (3H, s), 5.85 (1H, s), 5.90 (1H, s), 6.37 (1H, s), 6.99 (2H, dd), 7.26 (2H, dd); ¹³C-NMR (δ): 173.6, 139.3, 133.2, 128.8, 127.7, 73.4, 51, 38.5,

15.0.

Ethyl-3-hydroxy-3-phenyl-2-

methylenepropanoate(6): Colourless oil. Yield: 81%. IR (cm⁻¹) 3216, 1704, 1651; ¹H-NMR (δ): 1.30 (3H, t), 3.10 (1H, b), 4.20 (2H, q), 5.54 (1H, s), 5.80 (1H, s), 6.31 (1H, s), 7.20–7.60 (5H, m); ¹³C-NMR (δ): 175.43, 133.81, 130.43, 129.55, 129.14, 128.43, 67.60, 65.01, 48.56; MS (m/z): 205, 191, 121, 105, 91, 77, 59.

3-Hydroxy-3-(4-chlorophenyl)-2-methylenebutan-2-one (7): Yellow viscous oil. Yield 75%. IR (cm⁻¹): 3450, 1700, 1620. ¹H-NMR (δ): 2.4 (3H, s), 3.25 (1H, s), 5.7 (1H, s), 6.0 (1H, s), 6.2 (1H, s), 7.25 (2H, d), 7.32 (2H, d).

3-Hydroxy-3-(4-bromophenyl)-2-methylenebutan-2-one (8): Orange oil, yield 55%. IR (cm⁻¹): 3400, 1670, 1625; ¹H-NMR (δ): 2.37 (3H, s), 3.25 (1H, s), 5.62 (1H, s), 6.10 (1H, s), 6.23 (1H, d), 6.24 (s, 1H), 6.32 (1H, dd), 7.35 (1H, dd).

3-Hydroxy-3-phenyl-2-methylenepropanenitrile(9): Colorless oil. Yield: 83%. IR (cm⁻¹): 3449, 2229, 1624. ¹H-NMR (δ): 2.95 (1H, bs), 5.26 (1H, s), 6.00 (1H, s), 6.08 (1H, s), 7.32–7.52 (5H, m); ¹³C-NMR (δ): 73.77, 116.96, 126.17, 126.41, 128.68, 130.05, 139.18.

3-Hydroxy-3-(4-methylphenyl)-2-methyl nenepropanenitrile(10): Colorless oil. Yield: 71%. IR (cm⁻¹):

3447, 2229, 1616; ¹H-NMR (δ): 2.36 (3H, s), 2.78 (1H, bs), 5.23 (1H, s), 6.00 (1H, s), 6.08 (1H, s), 7.16–7.35 (4H, m); ¹³C-NMR (δ): 138.39, 136.28, 129.63, 129.31, 126.34, 116.99, 73.61, 20.92.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In recent years, the use of molecular iodine in organic synthesis has received considerable attention as an inexpensive, non-toxic and readily available reagent. In a model reaction benzaldehyde and methyl acrylate thylacrylate were added in DMSO solvent (Scheme 1). To this mixture catalytic amount of molecular iodine is added and the mixture is stirred at room temperature for appropriate time. The progress of the reaction was monitored on TLC. To evaluate the use of this procedure a various substituted compounds were synthesized using same procedure. The reaction proceeds effectively at room temperature and no undesirable side products were obtained. The substrates, products and yield of Baylis-Hillman adducts are reported in Table 1.

In the absence of iodine, the reaction cannot proceed, even after time period of 24 hr. We have demonstrated an efficient and mild protocol for the synthesis of Baylis-Hillman adduct in DMSO using catalytic amount of molecular iodine in excellent yields at room temperature (Table 2).

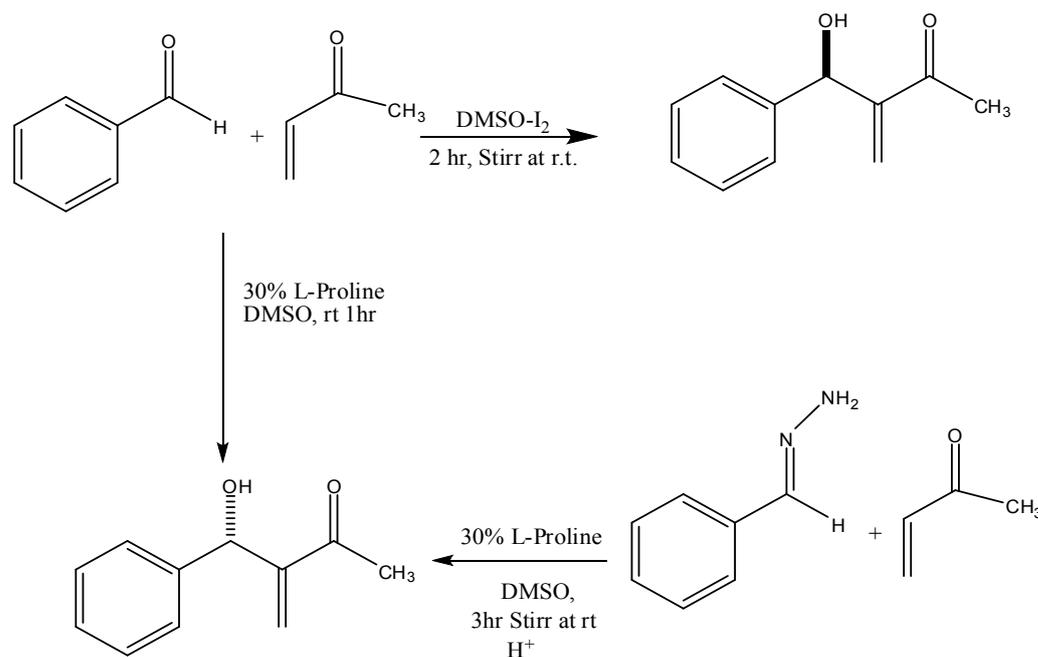
**Scheme 1**

Table 1. Effect of solvent on the yield of final products.

Entry	Solvent	Yield (%)
1	Ethanol	10
2	Methanol	14
3	Acetonitrile	20
4	DMF	25
5	DMSO	80-90

Table 2. Optimization of the reaction condition.

Entry	Amount of iodine (mmol)	Temp (°C)	Time (min)	Yield %
1	10	100	30	----
2	08	100	60	30
3	06	70	80	35
4	04	40	100	60
5	02	r.t.	120	80-90

4. CONCLUSION

An efficient protocol for the synthesis of Baylis-Hillman adducts has been reported. This method offers several advantages such as simple experimental and workup procedure, cleaner reaction profiles and high yield of products.

5. ACKNOWLEDGMENTS

The authors are thankful to the Principal and Head, Dept. of chemistry, Govt. College of Arts & Science, Aurangabad, for providing laboratory facilities.

6. REFERENCES AND NOTES

- [1] Morita, K.; Suzuki, Z.; Hirose, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1968**, 2815. [[CrossRef](#)]
- [2] Ilangovan, A.; Saravanakumar, S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 127. [[CrossRef](#)]
- [3] Hong, W. P.; Lim, H. N.; Park, H. W.; Lee, K. J. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **2005**, 26, 655. [[CrossRef](#)]
- [4] Yang, K. S.; Lee, W. D.; Pan, J. F.; Chen, K. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 915. [[CrossRef](#)]
- [5] Das, B.; Banerjee, J.; Majhi, A.; Chawdhary, N.; Venkateshwarlu, K.; Halla, H. *Indian Journal of chemistry*, **2006**, 45B, 1729,
- [6] Basavaiah, D.; Rao, P. D.; Hyma, R. S. *Tetrahedron* **1996**, 52, 8001. [[CrossRef](#)]
- [7] Basavaiah, D.; Sreenivasulu, B.; Reddy, R. M.; Muthukumaran, K. *Synth. Commun.* **2001**, 31, 2987. [[CrossRef](#)]
- [8] Shi, M.; Jiang, J. K.; Cui, S. C. *Tetrahedron*, **2001**, 57, 7343. [[CrossRef](#)]
- [9] Mateus, N. M. M.; Branco, L. C.; Lourenço, N. M. T.; Afonso, C. A. M. *Green Chemistry* **2003**, 5, 347. [[CrossRef](#)]
- [10] Auge, J.; Lubin, N.; Lubineau, A. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7947. [[CrossRef](#)]
- [11] Li, G. G.; Wei, H. X.; Gao, J. J.; Caputo, T. D. *Tetrahedron Lett.* **2001**, 41, 1. [[CrossRef](#)]
- [12] Almeida, W. P.; Coelho, F. *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8609. [[CrossRef](#)]
- [13] Coelho, F.; Almeida, W. P.; Mateus, C. R.; Furtado, L. D.; Gouveia, J. C. F. *ARKIVOC*, **2003**, (x), 443. [[CrossRef](#)]
- [14] Nag, S.; Singh, V.; Batra, S. *ARKIVOC*, **2007**, (xiv), 185. [[CrossRef](#)]
- [15] PalakodetyRadha Krishna, A Maneuvering, and Empati Raja Sekhar, *ARKIVOC*, **2005** 99.
- [16] Katritzky, A. R.; Kim, M. S.; Widyan, K. *ARKIVOC*, **2008**, (iii), 91.
- [17] Giacalone, F.; Gruttadauria, M.; Marculescu, A. M.; D'Anna, F.; Noto, R. *CatalCommun.* **2008**, 9, 1477. [[CrossRef](#)]
- [18] Qi, M. J.; Shi, M. *Tetrahedron* **2007**, 63, 10415. [[CrossRef](#)]
- [19] Ito, K.; Nishida, K.; Gotanda, T. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 6147. [[CrossRef](#)]
- [20] Zhao, S. H.; Zhang, H. R.; Feng, L. H.; Chen, Z. B. *J. Molecular Catal.* **2006**, 258, 251. [[CrossRef](#)]
- [21] Qi, M. J.; Ai, T.; Shi, M.; Li, J. *Tetrahedron* **2008**, 64, 1181. [[CrossRef](#)]
- [22] Gao, J.; Ma, J. N.; Li, Q. J.; Shi, M. *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 7685. [[CrossRef](#)]