

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

POLIANE CHAGAS

**Obtenção de produtos de conversão da glicerina por
tratamento com catalisadores de nióbio e suas
caracterizações por RMN**

Belo Horizonte

2015

UFMG-ICEx/DQ. 1053

D. 574

POLIANE CHAGAS

**Obtenção de produtos de conversão da glicerina por
tratamento com catalisadores de nióbio e suas
caracterizações por RMN**

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas
Gerais, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre
em Química – Química Orgânica.

Belo Horizonte

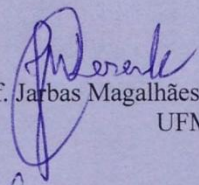
2015

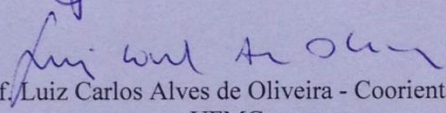


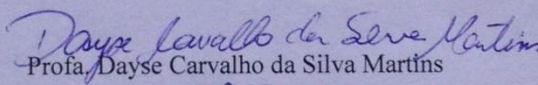
"Obtenção de Produtos de Conversão da Glicerina por Tratamento com Catalisadores de Nióbio e suas Caracterizações por RMN"

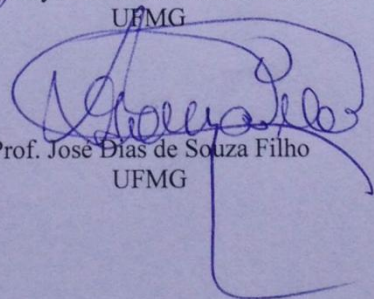
Poliane Chagas

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Jarbas Magalhães Resende - Orientador
UFMG


Prof. Luiz Carlos Alves de Oliveira - Coorientador
UFMG


Profa. Dayse Carvalho da Silva Martins
UFMG


Prof. José Dias de Souza Filho
UFMG

Belo Horizonte, 23 de fevereiro de 2015.

Chagas, Poliane

Obtenção de produtos de conversão da glicerina por tratamento com catalisadores de nióbio e suas caracterizações por RMN [manuscrito] / Poliane Chagas. 2015.

[xvi], 142 f.: il.

Orientador: Jarbas Magalhães Resende

Coorientador: Luiz Carlos Alves de Oliveira

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais - Departamento de Química.

Inclui bibliografia.

1. Nióbio - Teses 2. Glicerina- Teses 3. RMN- Teses

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me dado força e me abençoado sempre.

À minha família, em especial aos meus pais Antônio e Rosane, que sempre apoiaram as minhas decisões e que sempre estiveram do meu lado em todos os momentos.

Ao Professor Jarbas, meu orientador, pela paciência, compreensão e orientação. Minha gratidão por ter me permitido aprender um pouco sobre RMN e adquirir conhecimento de uma área tão desafiadora e fascinante.

Ao meu co-orientador, Prof. Luiz Carlos, por ter me sugerido ao final da graduação, aprender um pouco sobre RMN, sem deixar de lado a catálise. Muito obrigada pelo apoio e conhecimentos compartilhados.

Ao Rodrigo Pádua, Prof. da Faculdade de Farmácia da UFMG, por ter colaborado com presente trabalho. Obrigada pelas ideias, conselhos e por ter sido tão prestativo e amigo.

Ao LAREMAR, onde foram feitas todas as análises de RMN, sempre sob a orientação do Prof. Jarbas.

Ao Prof. Patterson, do CEFET-MG e aos técnicos Daniel e Mariana pelas análises de CG-MS.

Aos meus amigos do Laboratório de Química e Novos Materiais, Soneca, Vitim, Talita, Ana, Nayara, Izabela, Laurinha e Leandro, pelos conselhos, pelas várias horas de descontração, cantorias afinadíssimas e pelos horóscopos nossos de cada dia.

Aos meus queridos amigos do disco voador, Alexandre, Cris, Naty, Taniris e Vítor, por todos os momentos vividos nesses 6 anos de amizade. Por esse quase casamento nosso, por estarem comigo na alegria e na tristeza, na saúde e na doença.

Aos meus amigos do LQMmol, Naty, Xerxes, Wallace, Tamyris, Ana, Matheus, Érica, Ingrid e Rafael, pelas inúmeras horas de descontração e conversas super construtivas pós almoço.

Aos amigos do laboratório 281, que me adotaram algumas vezes, inclusive em festinhas.

A minha amiga Isa, pela amizade e companheirismo.

A minha amiga Tata, por compartilhar os desesperos dessa vida de química, desde o CEFET.

A minha amiga Dany, por todos os momentos e confissões, desde o CEFET também.

Aos funcionários do Departamento de Química da UFMG.

À todos que de alguma forma ajudaram nesse trabalho, ou na minha caminhada acadêmica.

À Fapemig pelo auxílio financeiro.

Ao Departamento de Química.

RESUMO

Essa dissertação trata do uso da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) na elucidação de compostos orgânicos em uma mistura complexa obtida na conversão da glicerina comercial utilizando catalisadores à base de silicatos mesoporosos modificados com nióbio. A síntese dos materiais (três diferentes catalisadores) foi executada através da polimerização de tetraetilortossilicato (TEOS) como fonte de sílica, sobre arranjos supramoleculares de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), utilizados como direcionadores de estrutura, juntamente com diferentes quantidades de um sal de nióbio. Os materiais foram caracterizados por diversas técnicas, Difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) acoplada ao detector de energia dispersiva de raios X (EDS) e adsorção/dessorção de N₂. Os dados de caracterização indicam a formação de materiais com elevada área específica (Cat1, 1069 m².g⁻¹; Cat2, 555 m².g⁻¹ e Cat3, 486 m².g⁻¹), sugerindo que os mesmos apresentam elevado potencial como catalisadores em reações catalíticas ácidas.

As reações de conversão de glicerina foram realizadas em um reator que opera em batelada, foram testados os três catalisadores sintetizados em três sistemas diferentes de reação. O conjunto catalisador/sistema de reação que apresentou um maior rendimento frente ao álcool alílico teve seus produtos analisados por RMN. A fim de se determinar o maior número de compostos formados durante essa reação, o conjunto de produtos voláteis foi submetido a uma destilação fracionada e sete frações foram obtidas. Cada uma das sete frações foi analisada por experimentos uni e bidimensionais de RMN. Os experimentos 2D fornecem informações sobre as vizinhanças químicas e permite uma maior dispersão de ressonâncias em comparação aos experimentos 1D. Contudo a destilação evitou problemas de sobreposição de sinais e os espectros das frações foram mais fáceis de serem analisados, quando comparados com os respectivos espectros obtidos para o conjunto de produtos voláteis antes da destilação. Foram elucidadas as estruturas de vinte substâncias na fração 1, dezoito na fração 2, treze na fração 3, onze na fração 4, dez na fração 5 e onze na fração 6, sendo que no total, foram elucidadas as estruturas de 27 substâncias.

As análises de CG-MS indicaram que a reação mais eficiente, assegurou uma conversão de 80% de glicerina, assim como um elevado rendimento e seletividade para álcool alílico.

Palavras chaves: Nióbio, glicerina, RMN e materiais mesoporosos.

ABSTRACT : Obtaining the conversion products by treatment with glycerin niobium catalysts and their characterization by NMR.

This dissertation mainly focuses on the use Nuclear Magnetic Resonance (NMR) in the structural elucidation of organic compounds, which constitute a complex mixture that was obtained from the conversion of commercial glycerin under reactions catalyzed by niobium-modified silicates. Three different catalytic materials have been synthesized and the reactions involved tetraethoxysilane (TEOS) polymerization as source of silicon in the presence of different niobium salt quantities along with cetyltrimethylammonium bromide supramolecular arrangements, which have been used as structural frames. The obtained materials have been characterized by several techniques, including X-ray diffraction (XRD), electronic transmission microscopy (TEM) coupled to X-ray dispersive energy detector (EDS) and adsorption/desorption of N₂. The characterization tests indicated that the obtained materials presented high specific areas (Cat1, 1069 m².g⁻¹; Cat2, 555 m².g⁻¹ e Cat3, 486 m².g⁻¹), suggesting their potential usefulness in acid-catalysis reactions.

The glycerol conversion reactions have been carried out on a batch reactor, the three catalysts synthesized in three reaction systems were tested. The set catalyst / reaction system showed a higher yield against the allyl alcohol had their products analyzed by NMR. In order to determine the identity of a greater number of compounds obtained during these reactions, the obtained set of volatile compounds has previously been submitted to column distillation and seven fractions have then been obtained. Each of these seven fractions has been analyzed by 1D and 2D NMR spectroscopy. 2D NMR gives information on chemical vicinities and allows a greater dispersion of resonances in comparison with the 1D spectra. Nevertheless the distillation allowed to avoid several signal overlapping issues and the spectra obtained for the seven fractions were easier to analyze in comparison with the respective spectra obtained for the product prior to distillation. Were elucidated the twenty substances structures in fraction 1, eighteen in fraction 2, thirteen in fraction 3, eleven in fraction 4, ten in the fraction 5 and eleven in fraction 6, being that in total, were elucidated the structures of 27 substances.

The CG-MS analysis have pointed the most efficient reaction, which have assured 80 % of glycerin conversion as well as a high yield and selectivity in allyl alcohol production.

Keywords: Niobium, glycerin, NMR and mesoporous materials.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1:** Estruturas pertencentes à família M41S: (a) estrutura cúbica MCM-48; (b) estrutura hexagonal MCM-41 e (c) estrutura lamelar MCM-50.....6
- Figura 1.2:** Representação esquemática de obtenção do álcool alílico a partir do glicerol. Adaptação da referência ARCEO *et.al.*, 2009.....9
- Figura 2.1:** Esquema geral do sistema de reação e em detalhe a foto original do sistema de reação17
- Figura 2.2:** Foto dos conjuntos de produtos das reações, intitulados (A) volátil e (B) condensado18
- Figura 3.1:** Difratoograma de difração de raios X a baixo ângulo do suporte MCM e dos catalisadores Cat1, Cat2 e Cat323
- Figura 3.2:** Difratoograma de difração de raios X dos catalisadores Cat1, Cat2 e Cat324
- Figura 3.3:** Isoterma de adsorção para o suporte catalítico MCM e os catalisadores Cat1, Cat2 e Cat3.....25
- Figura 3.4:** Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da MCM, com um detalhe mostrando os canais unidirecionais26
- Figura 3.5:** Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da MCM, com um detalhe mostrando os canais hexagonais.....27
- Figura 3.6:** Espectro de EDS para a MCM para a região da micrografia da Figura 3.427
- Figura 3.7:** Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão para todos os catalisadores: A e B) Cat1, C e D) Cat2 e E e F) Cat329
- Figura 3.8:** Fotografia das frações coletadas durante a destilação32
- Figura 3.9:** Curva de calibração para o Álcool Alílico, obtida pela injeção de padrão de álcool alílico (SIGMA-ALDRICH), utilizado-se CG-MS33
- Figura 4.1:** Espectro de RMN de ^1H para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Os sinais referentes às ressonâncias do álcool alílico estão destacados em expansões35
- Figura 4.2:** Mapa de contornos COSY parcial para a fração 1 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre os hidrogênios do álcool alílico (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)36
- Figura 4.3:** Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal H1 do álcool alílico ($\delta = 4,0653$ ppm)37
- Figura 4.4:** Mapa de contornos HSQC parcial para a fração 1 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre os hidrogênios e os carbonos do álcool alílico (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)38
- Figura 4.5:** (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 parciais para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Sinais

das ressonâncias do álcool alílico atribuídas em (A): C1 δ = 63,375 ppm, C2 δ = 138,933 ppm e C3 δ = 114,346 ppm39

Figura 4.6: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 1 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para as correlações associadas aos acoplamentos entre os hidrogênios e os carbonos do álcool alílico (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)40

Figura 4.7: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6) com expansão do sinal de H2 do álcool alílico (δ = 5,9586 ppm), (A) espectro empregando o processamento convencional e (B) espectro empregando transformação Lorentz-Gauss41

Figura 4.8: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal H2 do álcool alílico (δ = 5,9586 ppm). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$ 42

Figura 4.9: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal H3 do álcool alílico (δ = 5,0420 ppm). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$43

Figura 4.10: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal H3' do álcool alílico (δ = 5,2352 ppm). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$ 45

Figura 4.11: Espectro de RMN de ^1H para a fração 2 do destilado do conjunto de produto voláteis (400MHz, 300K, acetona- d_6). Os sinais referentes às ressonâncias do metanoato de alila estão destacados em expansões47

Figura 4.12: Mapa de contornos parcial COSY para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamento entre o H1 x H2 e H1 x H4' do metanoato de alila (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)48

Figura 4.13: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6) com expansão do sinal de H1 do metanoato de alila (δ = 8,1532 ppm). (A) espectro empregando o processamento convencional e (B) espectro empregando transformação Lorentz-Gauss49

Figura 4.14: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal H1 do metanoato de alila (δ = 8,1532 ppm). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$ 50

Figura 4.15: (A) Espectro parcial de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 para a fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Sinais das ressonâncias dos núcleos de carbono do metanoato de alila atribuídas em (A), C1 δ = 162,053 ppm, C2 δ = 64,847 ppm, C3 δ = 132,698 ppm e C4 δ = 118,602 ppm51

Figura 4.16: Mapa de contornos HMBC parcial para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para o acoplamento entre o H1 e o C2 ($^3J_{\text{H1xC2}}$) do metanoato de alila (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)52

Figura 4.17: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre os hidrogênios e os carbonos do metanoato de alila (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)53

Figura 4.18: Mapa de contornos HSQC parcial para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre os hidrogênios e os carbonos do metanoato de alila (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	54
Figura 4.19: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal H2 do formato de alila ($\delta = 4,6476$ ppm). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$	55
Figura 4.20: Mapa de contornos COSY parcial para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos do H2 com outros hidrogênios do metanoato de alila (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	56
Figura 4.21: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre o C3 e os hidrogênios H2 e H4 do metanoato de alila (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	57
Figura 4.22: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal H4 do metanoato de alila ($\delta = 5,3401$ ppm). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$	58
Figura 4.23: Fórmula estrutural do metanoato de alila	58
Figura 4.24: (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 parciais para a fração 5 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Sinais das ressonâncias do 2-furilmetilcetona atribuídas em (A): C2 $\delta = 189,359$ ppm, C3 $\delta = 152,727$ ppm, C4 $\delta = 148,851$ ppm, C5 $\delta = 113,482$ ppm e C6 $\delta = 120,636$ ppm	62
Figura 4.25: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre o carbono da carbonila (C2) e o H1 do 2-furilmetilcetona (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).....	63
Figura 4.26: Mapa de contornos HMBC parcial para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre o H1 e os carbonos C2 e C3 da 2-furilmetilcetona (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	64
Figura 4.27: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre o C3 e os hidrogênios H2, H4, H5 e H6 da 2-furilmetilcetona (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	65
Figura 4.28: Mapa de contornos COSY parcial para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre os hidrogênios H4, H5 e H6 da 2-furilmetilcetona (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	66
Figura 4.29: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 5 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal do H4 da 2-furilmetilcetona (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).....	67
Figura 4.30: Mapa de contornos HSQC parcial para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre os hidrogênios H4, H5 e H6 e os carbonos C4, C5 e C6 da 2-furilmetilcetona (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).....	68

Figura 4.31: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 5 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal H5 da 2-furilmetilcetona ($\delta = 6,7258$ ppm). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$	69
Figura 4.32: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 5 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal de H6 da 2-furilmetilcetona ($\delta = 7,4740$ ppm). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$	70
Figura 4.33: (A) Espectro de RMN parcial de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 para a fração 6 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Sinais das ressonâncias do <i>o</i> -cresol atribuídos em (A): C1 $\delta = 155,336$ ppm, C2 $\delta = 125,080$ ppm, C3 $\delta = 131,591$ ppm, C4 $\delta = 120,557$ ppm, C5 $\delta = 127,648$ ppm e C6 $\delta = 115,610$ ppm	72
Figura 4.34: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre o C1 e os hidrogênios H3, H4, H5, H6 e H7 do <i>o</i> -cresol (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	73
Figura 4.35: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre o H7 e os carbonos C1, C2 e C3 do <i>o</i> -cresol (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	74
Figura 4.36: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre o C2 e os hidrogênios H4, H6 e H7 do <i>o</i> -cresol (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	75
Figura 4.37: Mapa de contornos parcial HSQC para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre os hidrogênios H3, H4, H5 e H6 e os carbonos C3, C4, C5 e C6 do <i>o</i> -cresol (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	76
Figura 4.38: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre o C3 e os hidrogênios H4 e H7 do <i>o</i> -cresol (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	77
Figura 4.39: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para o acoplamento entre o C4 e o H6 do <i>o</i> -cresol (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	78
Figura C.1: Espectro de RMN de ^1H para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$	121
Figura C.2: (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	122
Figura C.3: Mapa de contornos COSY para a fração 1 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	122
Figura C.4: Mapa de contornos HSQC para a fração 1 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	123
Figura C.5: Mapa de contornos HMBC para a fração 1 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	123

Figura C.6: Espectro de RMN de ^1H para a fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$	124
Figura C.7: (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 para a fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	124
Figura C.8: Mapa de contornos COSY para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	125
Figura C.9: Mapa de contornos HSQC para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	126
Figura C.10: Mapa de contornos HMBC para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	126
Figura C.11: Espectro de RMN de ^1H para a fração 3 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$	127
Figura C.12: (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 para a fração 3 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	128
Figura C.13: Mapa de contornos COSY para a fração 3 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	128
Figura C.14: Mapa de contornos HSQC para a fração 3 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	129
Figura C.15: Mapa de contornos HMBC para a fração 3 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	129
Figura C.16: Espectro de RMN de ^1H para a fração 4 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$	130
Figura C.17: (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 para a fração 4 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	131
Figura C.18: Mapa de contornos COSY para a fração 4 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	131
Figura C.19: Mapa de contornos HSQC para a fração 4 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	132
Figura C.20: Mapa de contornos HMBC para a fração 4 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	132
Figura C.21: Espectro de RMN de ^1H para a fração 5 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$	133
Figura C.22: (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 para a fração 5 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	134
Figura C.23: Mapa de contornos COSY para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	134
Figura C.24: Mapa de contornos HSQC para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	135

Figura C.25: Mapa de contornos HMBC para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	135
Figura C.26: Espectro de RMN de ^1H para a fração 6 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$	136
Figura C.27: (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 para a fração 6 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	137
Figura C.28: Mapa de contornos COSY para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	137
Figura C.29: Mapa de contornos HSQC para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	138
Figura C.30: Mapa de contornos HMBC para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6)	138
Figura C.31: Espectro de RMN de ^1H para o conjunto de produtos voláteis não destilado (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$	139
Figura C.32: (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 para o conjunto de produtos voláteis não destilado (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).....	140
Figura C.33: Mapa de contornos COSY para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).....	140
Figura C.34: Mapa de contornos HSQC para o conjunto de produtos voláteis não destilado (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).....	141
Figura C.35: Mapa de contornos HMBC para o conjunto de produtos voláteis não destilado (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).....	141

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Dados de conversão, seletividade para álcool alílico e rendimento para todos os catalisadores e sistemas de reações	31
Tabela 3.2 - Concentração de álcool alílico de todas as frações do destilado.....	33
Tabela 4.1 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o álcool alílico nos espectros de RMN da Fração 1.....	46
Tabela 4.2 - Ordens dos acoplamentos de $^1\text{H}-^1\text{H}$ detectados nos mapas de contornos COSY, seus respectivos valores e multiplicidade dos sinais do álcool alílico da fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis a 400 MHz	46
Tabela 4.3 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o metanoato de alila nos espectros de RMN da Fração 2	59
Tabela 4.4 - Ordens dos acoplamentos de $^1\text{H}-^1\text{H}$ detectados nos mapas de contornos COSY e seus respectivos valores. Multiplicidade dos sinais do álcool alílico da fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis a 400 MHz	59
Tabela 4.5 - Substâncias elucidadas na fração 2 do destilado do produto volátil	60
Tabela 4.6 - Substâncias da Fração 3 elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D	60
Tabela 4.7 - Substâncias da Fração 4 elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.....	61
Tabela 4.8 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para a 2-furilmetilcetona nos espectros de RMN da Fração 5	71
Tabela 4.9 - Ordens dos acoplamentos de $^1\text{H}-^1\text{H}$ detectados nos mapas de contornos COSY e seus respectivos valores. Multiplicidade dos sinais 2-furilmetilcetona da fração 5 do destilado do conjunto de produtos voláteis a 400 MHz.....	71
Tabela 4.10 - Substâncias da Fração 5 elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.....	71
Tabela 4.11 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o <i>o</i> -cresol nos espectros de RMN da Fração 6	79
Tabela 4.12 - Substâncias da Fração 3 elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.....	79
Tabela A.1 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o metanol nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	85
Tabela A.2 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o etanol nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	86
Tabela A.3 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o propan-1-ol nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	87

Tabela A.4 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o álcool alílico nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	88
Tabela A.5 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o etanal nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	89
Tabela A.6 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o propanal nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	90
Tabela A.7 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para a acroleína nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	91
Tabela A.8 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para a propanona nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	92
Tabela A.9 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o propanal nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	93
Tabela A.10 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o 3-metilbut-3-en-2-ona nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	94
Tabela A.11 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para a butano-2,3-diona nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	95
Tabela A.12 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para a 1- hidroxiacetona nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	96
Tabela A.13 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para a hexano-3,4-diona nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	97
Tabela A.14 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o metanoato de metila nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	98
Tabela A.15 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para a 1- hidroxiacetona nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	99
Tabela A.16 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o metanoato de alila nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	100
Tabela A.17 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o etanoato de metila nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	101
Tabela A.18 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o acetato de alila nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	102
Tabela A.19 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o ácido etanóico nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	103
Tabela A.20 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o dietiléter nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	104
Tabela A.21 - Substâncias elucidadas a partir das análises dos espectros de RMN da Fração 2 do conjunto de produtos voláteis	104

Tabela A.22 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o (aliloxi)etanol nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.....	105
Tabela A.23 - Substâncias elucidadas a partir das análises dos espectros de RMN da Fração 3 do conjunto de produtos voláteis.....	106
Tabela A.24 - Substâncias elucidadas a partir das análises dos espectros de RMN da Fração 3 do conjunto de produtos voláteis	108
Tabela A.25 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para a 2- furilmetilcetona nos espectros de RMN da Fração 4 do conjunto de produtos voláteis	109
Tabela A.26 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o metanol nos espectros de RMN da Fração 4 do conjunto de produtos voláteis.....	109
Tabela A.27 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o etilenodioxido-dimetanol nos espectros de RMN da Fração 4 do conjunto de produtos voláteis	110
Tabela A.28 - Substâncias elucidadas a partir das análises dos espectros de RMN da Fração 5 do conjunto de produtos voláteis.....	111
Tabela A.29 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o ácido metanóico nos espectros de RMN da Fração 4 do conjunto de produtos voláteis.....	111
Tabela A.30 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para a 3-hidroxiбутан-2-ona nos espectros de RMN da Fração 5 do conjunto de produtos voláteis.....	112
Tabela A.31 - Substâncias elucidadas a partir das análises dos espectros de RMN da Fração 6 do conjunto de produtos voláteis	113
Tabela A.32 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o ácido propanóico nos espectros de RMN da Fração 6 do conjunto de produtos voláteis.....	114
Tabela A.33 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para a hexano-2,5-diona nos espectros de RMN da Fração 6 do conjunto de produtos voláteis.....	115
Tabela B.1 - Substâncias da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis, elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.....	116
Tabela B.2 - Substâncias da Fração 2 do conjunto de produtos voláteis, elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.....	119
Tabela B.3 - Substâncias da Fração 3 do conjunto de produtos voláteis, elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.....	119
Tabela B.4 - Substâncias da Fração 4 do conjunto de produtos voláteis, elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.....	120
Tabela B.5 - Substâncias da Fração 5 do conjunto de produtos voláteis, elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.....	121
Tabela B.6 - Substâncias da Fração 6 do conjunto de produtos voláteis, elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.....	121

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Cat1 – Catalisador 1

Cat2 – Catalisador 2

Cat3 – Catalisador 3

CBMM - Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

CEFET-MG – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais

CG-MS – Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas

COSY – Espectroscopia de correlação

CTAB – Brometo de Cetiltrimetilamônio

DRX – Difração de raios X

1D – unidimensional

2D – bidimensional

δ - Deslocamento Químico

ddd – duplo duplete duplo

dddd – duplo duplo duplete duplo

DEPT – Intensificação sem distorção por transferência de polarização

dtd – duplo tripleto duplo

EDS – Energia dispersiva de raios X

FID – Decaimento da Indução Livre

HMBC – Correlação Heteronuclear via Múltiplas Ligações

HSQC – Coerência Heteronuclear de Simples Quantum

J – Constante de acoplamento escalar spin nuclear-spin nuclear

LAREMAR – Laboratório de Ressonância Magnética de Alta Resolução

MCM-41 - Mobil Composition of Matter, n° 41

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

qd – quarteto duplo

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

TEOS – Tetraetilortossilicato

TMS-Tetrametilsilano

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	V
RESUMO.....	VI
ABSTRACT : Obtaining the conversion products by treatment with glycerin niobium catalysts and their characterization by NMR.....	VII
LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	XIV
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS.....	XVII
Capítulo 1. Introdução e Objetivos.....	4
1. INTRODUÇÃO.....	4
1.1. Nióbio.....	4
1.2. Silicatos mesoporos contendo nióbio.....	5
1.3. O Biodiesel e a Glicerina	6
1.4. Álcool alílico.....	8
1.5. Ressonância Magnética Nuclear	9
1.6. A RMN na elucidação de substâncias	11
2. OBJETIVOS.....	13
2.1. Objetivo geral.....	13
2.2. Objetivos específicos	13
Capítulo 2. Metodologia.....	14
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
2.1. SÍNTESE DO SUPORTE CATALÍTICO E DOS CATALISADORES.....	14
2.1.1. Síntese de MCM	14
2.1.2. Síntese dos catalisadores de nióbio	14
2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	15
2.2.1. Difração de raios X (DRX)	15
2.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	15
2.2.3. Adsorção e dessorção de N ₂ à temperatura de 77 K (BET)	15
2.3. TESTES CATALÍTICOS	16
2.3.1. Análise dos produtos das reações por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS)	18
2.3.2. Destilação do produto volátil.....	19

2.4. ELUCIDAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS PRESENTES NAS FRAÇÕES DO PRODUTO VOLÁTIL POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	19
Capítulo 3. Resultados	22
3.1. CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES.....	22
3.1.1. Difração de raios x (DRX)	22
3.1.2. Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K	24
3.1.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	25
3.2. TESTES CATALÍTICOS	30
3.2.1. Comparação entre os catalisadores para os diferentes sistemas.....	30
3.2.2. Destilação fracionada da fração volátil	31
Capítulo 4. Elucidação das estruturas dos produtos por RMN	34
4. Elucidação das substâncias por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	34
4.1. Fração 1	34
4.1.1. Elucidação do Álcool alílico	34
4.2. Fração 2	47
4.2.1. Elucidação do Metanoato de alila	47
4.3. Fração 3	60
4.4. Fração 4	61
4.5. Fração 5	62
4.5.1. Elucidação do 2-furilmetilcetona	62
4.6. Fração 6	72
4.6.1. Elucidação da estrutura do <i>o</i> -cresol	72
Capítulo 5. Conclusão e Referências	80
5.1. CONCLUSÃO	80
5.2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81
ANEXO	85
Anexo A - Substâncias elucidadas em todas as frações	85
A.1. SUBSTÂNCIAS ELUCIDADAS NA FRAÇÃO 1 DO DESTILADO DO CONJUNTO DE PRODUTOS VOLÁTEIS	85
A.2. SUBSTÂNCIAS ELUCIDADAS NA FRAÇÃO 2 DO DESTILADO DO CONJUNTO DE PRODUTOS VOLÁTEIS	104
A.3. SUBSTÂNCIAS ELUCIDADAS NA FRAÇÃO 3 DO DESTILADO DO CONJUNTO DE PRODUTOS VOLÁTEIS	106
A.4. SUBSTÂNCIAS ELUCIDADAS NA FRAÇÃO 4 DO DESTILADO DO CONJUNTO DE PRODUTOS VOLÁTEIS	106

A.5. SUBSTÂNCIAS ELUCIDADAS NA FRAÇÃO 5 DO DESTILADO DO CONJUNTO DE PRODUTOS VOLÁTEIS	110
A.6. SUBSTÂNCIAS ELUCIDADAS NA FRAÇÃO 6 DO DESTILADO DO CONJUNTO DE PRODUTOS VOLÁTEIS	113
A.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
ANEXO B - Resultados da espectrometria de massas.....	118
B.1 - Resultados de EM para a fração 1 do conjunto de produtos voláteis	118
B.2. Resultados de EM para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis.....	119
B.3. Resultados de EM para a fração 3 do conjunto de produtos voláteis.....	119
B.4. Resultados de EM para a fração 4 do conjunto de produtos voláteis.....	120
B.5. Resultados de EM para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis.....	121
2.6. Resultados de EM para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis.....	121
ANEXO C – Espectros dos experimentos de RMN 1D e 2D para todas as frações	122
C.1 – Espectros da fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis.....	122
C.2 – Espectros da fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis.....	125
C.3 – Espectros da fração 3 do destilado do conjunto de produtos voláteis.....	128
C.4 – Espectros da fração 4 do destilado do conjunto de produtos voláteis.....	131
C.5 – Espectros da fração 5 do destilado do conjunto de produtos voláteis.....	134
C.6 – Espectros da fração 6 do destilado do conjunto de produtos voláteis.....	137
C.7 – Espectros da fração bruta do conjunto de produtos voláteis (conjunto de produtos voláteis não destilado).	140

Capítulo 1. Introdução e Objetivos

1. INTRODUÇÃO

1.1. Nióbio

O elemento nióbio (Nb) foi descoberto por Charles Hatchett, na Inglaterra em 1801, quando ele examinava uma amostra de rocha enviada dos Estados Unidos para o Museu Britânico, o qual resolveu chamar de “columbium” (CBMM, 2014). Em 1822, Heinrich Rose, um químico alemão, acreditou ter descoberto um novo elemento enquanto trabalhava com amostras de tantalita e resolveu chamá-lo de “niobium”, inspirando-se em Níobe, a filha do Tântalo, da mitologia grega (CBMM, 2014). Somente em 1950 a União Internacional de Química Pura e Aplicada- IUPAC adotou o nome oficial de nióbio para o elemento com número atômico 41 e massa molar 92,9064 g. Os avanços científicos ampliaram o raio de aplicação do nióbio, que está presente em aços, superligas, materiais intermediários e em ligas metálicas, bem como em compostos, revestimentos, nanomateriais, dispositivos optoeletrônicos e catalisadores (CBMM, 2014).

O Brasil possui a maior reserva mundial de nióbio, seguido por Canadá, Egito, República Democrática do Congo, Rússia, Finlândia, dentre outros. O Brasil também é o maior produtor de nióbio, representando mais de 95% do total produzido mundialmente (CBMM, 2014). Os principais estados com empresas produtoras de nióbio no Brasil são Minas Gerais e Goiás, com capacidade de produção do minério pirocloro de 6 Mt/ano e 0,9 Mt/ano, respectivamente. Os teores de minério variam de 0,51% a 2,71%. A produção nesses dois principais estados foi da ordem de 82.214 t de nióbio contido no concentrado Nb_2O_5 , 50.406 t de liga de Fe-Nb e 6.200 t de óxido de nióbio de alta pureza. As duas principais cidades produtoras são Araxá - MG e Catalão - GO, sendo que a demanda brasileira é atendida por Minas Gerais (DNPM, 2013).

A grande disponibilidade e as comprovadas propriedades catalíticas do nióbio tornam justificável o grande interesse no estudo do comportamento desse material em diferentes processos catalíticos. Os principais óxidos de nióbio são o Nb_2O_5

(sólido branco), o NbO_2 (sólido preto – azulado) e o NbO (sólido cinza). Nesses óxidos, os estados de oxidação do nióbio são +5, +4 e +2, respectivamente, porém o mais estável é o Nb_2O_5 , que também é chamado de nióbia. Nos estados de oxidação mais baixos, o nióbio forma um grande número de retículos, com grupo de átomos metálicos ligados entre si (LEE, 1999). Os compostos contendo nióbio exibem propriedades atraentes enquanto suportes catalíticos. Dentre elas, podem-se citar a estabilidade e a forte interação metal-suporte, que os compostos de elementos vizinhos na tabela periódica (V, Zr, Mo) não possuem (GUERRERO & BAÑARES, 2009). Outra característica interessante é que os suportes catalíticos contendo nióbio aumentam significativamente a atividade catalítica, a seletividade e o tempo de vida do catalisador, quando pequenas quantidades são adicionadas. São muito utilizados óxidos mistos como $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$, Nb-Zeólita e Nb-MCM-41 (MOTA *et al.*, 2009).

Uma característica da nióbia importante para a catálise é seu caráter ácido, que está relacionado à temperatura de calcinação do material. Quando calcinado a até 400°C , na maioria das vezes, formam-se sítios de Brønsted no óxido de nióbio, porém, quando submetido a elevadas temperaturas de calcinação, aumenta-se o número de sítios ácidos de Lewis. Segundo Ziolek (ZIOLEK, 2003), os sítios de Lewis estão presentes em todos os sistemas de óxido de nióbio suportados, mas os sítios de Brønsted são limitados aos sistemas $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$. No presente trabalho, serão incorporados ao suporte catalítico MCM-41, ou Mobil Composition of Matter- 41, quantidades diferentes de nióbio, com o intuito de se produzirem catalisadores com caráter ácido para as reações de conversão da glicerina.

1.2. Silicatos mesoporos contendo nióbio

Em 1992, pesquisadores da Mobil Corporation produziram catalisadores baseados em silicatos mesoporosos (materiais que apresentam tamanho de poros variando entre 2 – 50 nm), os quais ficaram conhecidos com a Família M41S (Mobil 41 Synthesis). Nas sínteses desses catalisadores é utilizado um surfactante como agente direcionador, originalmente o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$. Nessa família existem materiais com diferentes estruturas, dentre elas a

cúbica (MCM-48), a hexagonal (MCM-41) e a lamelar (MCM-50) (KRESGE *et al.*, 1992) (Figura 1.1). O material mais estudado dessa família é a MCM-41, por sua facilidade de síntese aliada às características pouco usuais, como canais com tamanhos e forma bem definidos, elevada área específica, estabilidade térmica e hidrotérmica, o que torna os respectivos suportes catalíticos estáveis, conferindo, portanto, aos respectivos catalisadores alto potencial para várias aplicações (ÍDRIS *et al.*, 2011).

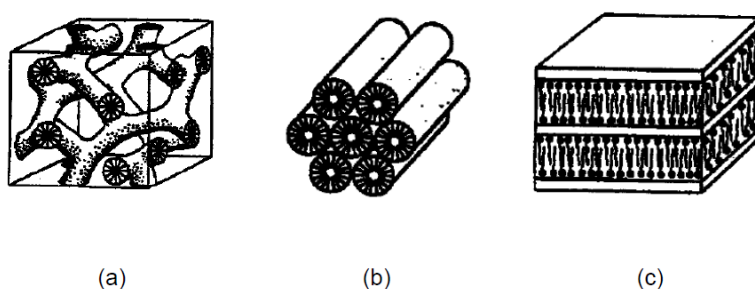


Figura 1.1: Estruturas pertencentes à família M41S: (a) estrutura cúbica MCM-48; (b) estrutura hexagonal MCM-41; (c) estrutura lamelar MCM-50.

Quando pesquisadores da Mobil realizaram pela primeira vez a substituição com alumínio na rede da MCM-41, obtiveram materiais mesoporosos com elevado caráter ácido (SAMANTA *et al.*, 2005; de VOS *et al.*, 2002). Diversos pesquisadores têm se dedicado à realização de incorporação de metais na rede da MCM-41, motivados pela possibilidade de obtenção de materiais com força ácida variável. Catalisadores ácidos são largamente utilizados em diversas reações, mas o conhecimento e a geração controlada nos sítios ácidos são fundamentais para compreender a reatividade e a seletividade dos catalisadores. Os silicatos mesoporosos modificados com nióbio têm sido utilizados em diversas reações, dentre elas, de transesterificação para a produção de biodiesel e reações de epoxidação (GUERRA, 2001).

1.3. O Biodiesel e a Glicerina

A glicerina excedente no mercado atualmente, é proveniente da reação de transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais, ou seja, é um subproduto da produção do biodiesel. A reação de transesterificação produz um éster, o

biodiesel, e a glicerina bruta, a qual contém outras substâncias, como sabões, água e resíduos de catalisadores formados durante o processo (MANOSAK, 2011).

A glicerina é o termo dado aos produtos comerciais purificados, que normalmente possuem cerca de 95% de glicerol, nome dado ao 1,2,3-propanotriol puro. Existem vários tipos de glicerina, que diferem entre si pela quantidade de glicerol na sua composição. A chamada glicerina loira é normalmente utilizada para designar a glicerina oriunda dos processos de produção do biodiesel e contém cerca de 80 % de glicerol, além de água, metanol e sais dissolvidos. Sua fase glicerínica passou por um tratamento ácido, a fim de proporcionar a neutralização do catalisador e a remoção dos ácidos graxos formados durante o processo (MOTA, 2009).

Em 2004, o Governo Federal Brasileiro instituiu o “Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel”, o qual prevê que o biocombustível seja adicionado ao diesel fóssil. Em 2008, o diesel comercializado em todo território nacional passou a conter, obrigatoriamente, 3% de biodiesel (B3). Atualmente a porcentagem obrigatória de biocombustível no diesel é de 5%. Em 2012 foram produzidos cerca de 21 milhões de toneladas de biodiesel no Brasil (ANP/SPD, 2012) e, conseqüentemente, 340 mil toneladas de glicerina (ANP/SPD, 2012), sendo que o mercado brasileiro é capaz de gerir aproximadamente 40 mil toneladas por ano apenas, ou seja, aproximadamente 10% do que é produzido (ABIQUIM, 2007). Para agravar a situação, estima-se que no mundo cerca de 700 mil toneladas de glicerina produzidas anualmente são consideradas excedentes no mercado (BIODIESELBR, 2008). Em 2008, na União Européia, foram produzidos 7,56 milhões de toneladas de biodiesel, sendo que aproximadamente 10% desse valor correspondiam à glicerina (HÀJEK & SKOPAL, 2010).

Atualmente, grande parte da glicerina produzida é utilizada pelas indústrias alimentícia, farmacêutica e de cosméticos. Na indústria farmacêutica é utilizada na formulação de xaropes para tosse, elixires, expectorantes, pomadas, plastificantes para cápsulas de medicamentos, dentre outros produtos. Por ser uma substância umectante, é encontrada em muitos cosméticos, produtos de hidratação, tônicos capilares, loções, protetores solares, cremes pós-sol, géis e maquiagem. (PAGLIARO *et al.*, 2007; SINGHABHANDHU, 2010). Durante o processamento de

produtos das indústrias de tabaco, também são consumidos grandes quantidades de glicerina, pois ela ajuda a manter a umidade, prevenindo o ressecamento do produto (MOTA *et al.*, 2009; SINGHABHANDHU, 2010). Segundo Pagliaro *et al.*, 2007, a glicerina pode ser usada na fabricação de explosivos, pois a nitroglicerina, composto explosivo, pode ser obtido a partir da nitração da glicerina.

Apesar da grande utilidade da glicerina, tem-se uma premência de encontrar outras formas de se consumir o excedente gerado. Estudos estão sendo desenvolvidos, com o intuito de se gerarem produtos com alto valor agregado a partir de glicerina. Deutsch e colaboradores estudaram a condensação do glicerol para a formação de acetais, que são substâncias que possuem diversas aplicações, como aditivo para combustíveis, surfactante, flavorizantes e solvente para uso em medicina. Klepacova e colaboradores estudaram a eterificação da glicerina com isobuteno catalisada por resinas ácidas. Os éteres de glicerol têm inúmeras aplicações, sobretudo como aditivos para combustíveis e solventes. Chai e colaboradores estudaram a desidratação do glicerol à acroleína em fluxo contínuo a temperaturas da ordem de 300°C e observaram que as melhores seletividades foram obtidas com os catalisadores ácidos. A acroleína é um importante intermediário para a produção de ácido acrílico, que é utilizado na produção de polímeros super adsorventes para uso em fraldas descartáveis, tintas, adesivos, objetos decorativos, dentre outros. A acroleína é também usada na produção de metionina, aminoácido empregado na indústria alimentícia.

1.4. Álcool alílico

O álcool alílico ou propen-1-ol é um produto químico produzido em larga escala a partir do propeno (DELLA, 2009). É usado como material de partida para a produção de polímeros, fármacos, herbicidas, pesticidas e outros produtos químicos (RIBEIRO, 2009). Também é utilizado como precursor do ácido 3-hidroxipropiônico, que é um importante bloco de construção em processos usados em biorrefinaria (DELLA, 2009).

A transformação de glicerina em álcool alílico é uma reação de desoxigenação (RIBEIRO, 2009). Atualmente 5 mL de álcool alílico, com uma pureza maior ou igual a 99% é comercializado por R\$ 143,00, pela Sigma

Aldrich (Disponível em: <[HTTP://sigmaaldrich.com/catalog/AdvancedSearchPage.do](http://sigmaaldrich.com/catalog/AdvancedSearchPage.do)>Acessado em: 20/01/2015).

Um dos mecanismos descritos pela literatura (ARCEO *et al.*, 2009) para a obtenção do álcool alílico, sugere que o mesmo seja formado a partir da reação do glicerol com ácido fórmico em temperaturas mais elevadas (Figura 1.2).

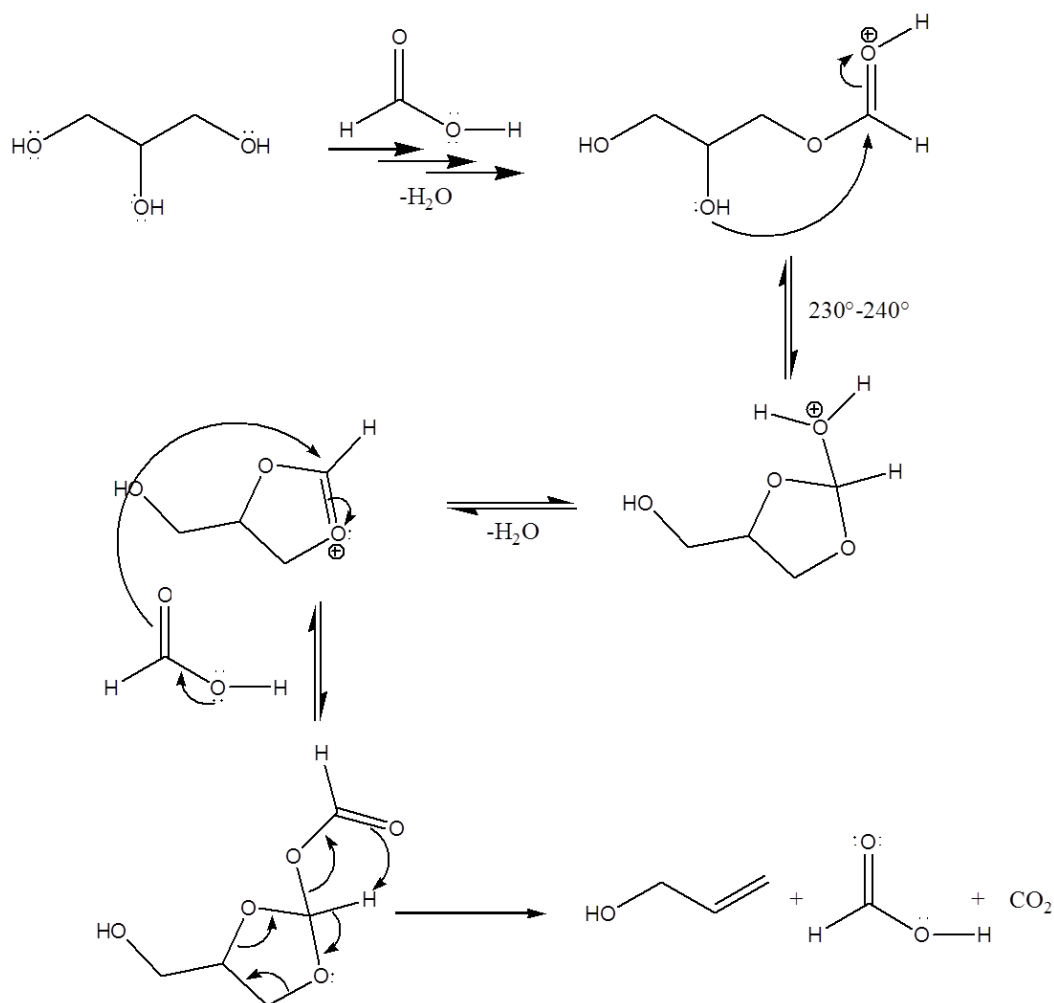


Figura 1.2: Representação esquemática do mecanismo de obtenção do álcool alílico a partir do glicerol. Adaptação da referência ARCEO *et al.*, 2009.

1.5. Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) fundamenta-se na absorção seletiva de ondas de radiofrequência por núcleos atômicos, sob condições apropriadas, quando uma amostra é submetida a um campo magnético

(SAVI, 2009). A interação entre os núcleos e a radiação de radiofrequência, quando na presença de um campo magnético, resulta em espectros, cuja análise fornece, dentre outras, informações sobre a estrutura das moléculas (SILVERSTEIN, 2012)

Em 1920, Stern e Gerlach verificaram que um feixe de átomos é desviado ao passar por um campo magnético não homogêneo. Com isso, em 1924, Pauli sugeriu a existência de núcleos magnéticos, que se comportam com pequenos ímãs. Em 1939, Rabi e colaboradores, dando continuidade aos experimentos de Stern e Gerlach, submeteram um feixe de moléculas de hidrogênio, primeiramente a um campo magnético não homogêneo e depois a um campo magnético homogêneo, ao mesmo tempo em que era aplicada uma radiofrequência. Eles observaram que, para certos valores de frequência, o feixe molecular absorvia energia e com isso sofria um pequeno desvio na sua trajetória. Essa foi a primeira observação de ressonância magnética nuclear (GIL, 1987).

Em meados de 1945 foi detectada a ressonância magnética nuclear em amostras líquidas. Dois grupos de pesquisadores, um coordenado por Bloch, na Universidade de Stanford, trabalhando com água, e outro coordenado por Purcell na Universidade de Harvard trabalhando com parafina, com o intuito de medir momentos nucleares com uma maior precisão, observaram sinais de absorção de ambas as substâncias. Esses trabalhos renderam a Purcell e Bloch o Prêmio Nobel em Física em 1952 (GIL, 1987).

O fenômeno da RMN no início foi bastante interessante para os físicos, entretanto só a partir de 1950 é que a RMN começou a interessar aos químicos. Isso se deu pela realização de um experimento tomado como “frustrado” pelo seus executores, pois eles repetiram experimento análogo ao descrito anteriormente, mas substituíram a água por etanol, sendo que esses esperavam obter um sinal mais intenso que aquele observado pela água, no entanto, foram observados três sinais, com intensidades na razão 3:2:1(GIL, 1987), tendo sido então descoberto o deslocamento químico, o que possibilita a obtenção de informações sobre os ambientes em que se encontram esses núcleos atômicos.

Em 1953 foi produzido e colocado no mercado o primeiro espectrômetro de RMN, que já apresentava apreciáveis resolução e sensibilidade. Vários avanços matemáticos e tecnológicos (GIL, 1987) foram surgindo desde então para

aperfeiçoar a técnica, a fim de se obter uma melhoria na qualidade dos espectros e mapas de contorno, bem como reduzir o tempo de máquina e gastos na aquisição dos experimentos.

Os avanços da engenharia dos últimos anos acarretou um desenvolvimento da RMN, sendo útil não só na Física e na Química, mas também na Medicina, Biologia, Agricultura e na Computação Quântica. As contribuições de pesquisadores que tornaram o uso dessa técnica imprescindível em diferentes áreas fizeram com que esses fossem laureados com outros prêmios Nobel, os suíços Ricard Ernest (Nobel em Química, 1991) e Kurt Wüthrich (Nobel em Química, 2002), o inglês Peter Mansfield e o norte-americano Paul Lauterbur (Nobel em Medicina, 2003) (RODRIGUES, 2010).

A espectroscopia de RMN na química não é somente aplicada à identificação e elucidação estrutural de substâncias. Ela também é utilizada na quantificação de componentes de uma amostra, estudo da dinâmica de sistemas, incluindo equilíbrio químico, movimento molecular e interações intermoleculares. Pode ser também utilizada na determinação de estereoquímica, análise conformacional e no acompanhamento do curso de uma reação, entre outros (GIL, 1987).

1.6. A RMN na elucidação de substâncias

A elucidação estrutural de substâncias, principalmente orgânicas, é um ramo muito antigo da RMN. Durante muito tempo o processo de elucidação estrutural era puramente empírico, baseado em observações e experimentos simples. Quase sempre eram empregados processos degradativos e o que se observava eram derivados do produto desejado, induzindo a erros. Somente a partir da segunda metade do século XX, quando os métodos espectrométricos começaram a surgir, como, por exemplo, a espectroscopia de RMN, é que foi possível se elucidarem estruturas com uma maior precisão e confiabilidade (STEFANI, 2007).

É rotina se obterem espectros em uma dimensão, os chamados experimentos 1D de ^1H , ^{13}C e DEPT de uma amostra, pois o deslocamento químico de ^{13}C , assim como os deslocamentos químicos, multiplicidade e áreas relativas dos sinais e constantes de acoplamento do ^1H são ferramentas importantes na determinação

estrutural (KAISER, 1999). Para complementar os dados obtidos pelos experimentos 1D, são realizados muitas vezes experimentos bidimensionais, ou RMN 2D. Essas técnicas são extremamente importantes, uma vez que permitem correlacionar ressonâncias de hidrogênios e/ou carbonos, que possuam alguma relação escalar ou espacial entre si. Com isso, podem-se atribuir conectividades em moléculas, ressonâncias sobrepostas em espectros unidimensionais, além de se obterem informações sobre as vizinhanças espaciais e conformações de uma molécula (KAISER, 1999).

Os produtos de oxidação e desidratação do glicerol são considerados misturas complexas, portanto, para a elucidação do máximo de substâncias possíveis presentes nesses produtos, é necessária a aquisição de vários experimentos de RMN 1D e 2D, fazendo o uso de algumas condições especiais, como uso de gradiente de campo, detecção inversa, dentre outras.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral do presente trabalho consiste na obtenção de produtos provenientes da conversão da glicerina comercial, empregando catalisadores à base de nióbio e na caracterização desses produtos por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

2.2. Objetivos específicos

- Sintetizar o suporte catalítico (MCM-41);
- Sintetizar os catalisadores à base de nióbio;
- Obter as caracterizações físico-químicas, morfológicas e texturais dos catalisadores;
- Estudar a reação em fluxo de desidratação/oxidação da glicerina;
- Identificar os produtos formados na reação de conversão da glicerina por meio da CG-MS;
- Realizar um estudo aprofundado dos produtos de conversão da glicerina por experimentos 1D e 2D de RMN;
- Elucidar o maior número possível de estruturas de substâncias presentes nesse produto.

Capítulo 2. Metodologia

2. MATERIAIS E MÉTODOS.

2.1. SÍNTESE DO SUPORTE CATALÍTICO E DOS CATALISADORES

As sínteses do suporte catalítico e dos catalisadores foram realizadas no Laboratório de Química e Novos Materiais pertencente ao Departamento de Química da UFMG.

2.1.1. Síntese de MCM

Em um béquer de 500 mL, foram colocados 300 mL de solução de NaOH 0,3 mol.L⁻¹ e a nessa foram solubilizados 16 gramas de CTAB (Vetec). Na solução resultante, gotejaram-se lentamente 37 mL de TEOS (Aldrich) e o sistema foi deixado sob agitação magnética por 24 horas. Observou-se a formação de um sólido branco que foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada até que o pH 7 fosse atingido. Após a filtração e lavagem do sólido, esse foi levado à estufa a 50°C para secar, tendo sido em seguida macerado em um almofariz de ágata e submetido a um tratamento térmico, seguindo uma rampa de aquecimento de 10 °C/min, até a temperatura de 550°C ser atingida, permanecendo nessa temperatura por 5 horas (COELHO, 2013).

2.1.2. Síntese dos catalisadores de nióbio

Os catalisadores 1MCM:0,1Nb (Cat-1), 1MCM:0,5Nb (Cat-2) e 1MCM:1Nb (Cat-3) foram preparados usando o procedimento descrito a seguir e as quantidades do suporte e do sal precursor de nióbio foram determinados, tomando-se como base a quantidade em mol de Si presente em 1,6 g de MCM calcinada. No catalisador Cat-1 estão presentes 1 mol de Si e 0,1 mol de Nb e assim sucessivamente.

Em um béquer contendo 20 mL de água destilada foram dispersos aproximadamente 1,6 g de MCM calcinada, utilizando um banho de ultrassom da Sanders, por 20 minutos. Em outro béquer, o oxalato de nióbio amoniacal, $\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$, (Cat-1 = 0,46 g de oxalato, Cat-2 = 2,28 g de oxalato e Cat-3

= 4,56 g de oxalato) foi dissolvido em 20 mL de água e essa solução foi adicionada à dispersão de MCM. O sistema formado foi colocado sob uma chapa a uma temperatura de 70°C e deixado sob agitação magnética até secar. Em seguida, o sólido formado foi macerado em um almofariz de ágata e submetido a tratamento térmico, permanecendo a uma temperatura de 550°C por 5 horas, seguindo uma rampa de aquecimento de 10°C/min. Como rendimento, obtiveram-se 0,5 g do catalisador Cat1, 3,8 g do Cat2 e 5,92 g de Cat3.

2.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

2.2.1. Difração de raios X (DRX)

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), utilizando-se um aparelho Rigaku Geigerflex, munido de um tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram realizadas sob corrente de 30 mA e tensão de 45kV. A velocidade utilizada foi de $2\theta.\text{min}^{-1}$ para a varredura entre os ângulos $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$ e de $1\theta.\text{min}^{-1}$ para a varredura entre os ângulos $1^\circ < 2\theta < 4^\circ$, usando-se constantes de tempo de 5 segundos por incremento.

2.2.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia de transmissão foram realizadas para se caracterizarem a estrutura e a morfologia dos catalisadores. As imagens foram obtidas por um microscópio Tecnai G2-20-FEI 2006 operando a 200 kV. As amostras foram dispersas em água com o auxílio de banho de ultrassom por 15 min e uma gota da solução foi colocada em uma grade suporte de cobre. Após a evaporação do solvente a grade foi recoberta com um filme polimérico para proteção do canhão de elétrons. As análises foram feitas no Centro de Microscopia da UFMG.

2.2.3. Adsorção e dessorção de N₂ à temperatura de 77 K (BET)

Os valores de área específica (BET) foram obtidos em um equipamento *Quantachrome Autosorb1*, situado no Laboratório de Química e Novos Materiais do

Departamento de Química da UFMG. As medidas foram realizadas utilizando nitrogênio (gasoso) com 40 ciclos de adsorção e dessorção. As amostras (100 mg) foram desgaseificadas a temperatura de 200°C durante 15 horas antes da análise. Os dados obtidos foram analisados pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e pelo método BJH para determinação do diâmetro de poro.

2.3. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados em um reator (o esquema geral do reator está apresentado na Figura 2.1) operando sob regime de batelada. Esse reator pode ser usado de três formas diferentes:

- Sistema fechado: Nesse sistema, todas as válvulas (entrada e saída de gás) encontram-se fechadas durante todo o tempo de reação. No fim da reação, a válvula de escape de gás (produto formado durante a reação) é aberta lentamente e o gás é condensado em um *trap*.
- Sistema aberto no tempo zero: Nesse sistema, as válvulas de entrada (entrada do gás de arraste, N₂) e saída de gás (produto volátil formado durante a reação) são abertas após uma hora do início da reação, sendo esse o tempo gasto para que a temperatura de reação (250°C) seja atingida.
- Sistema aberto no início: Nesse sistema, as válvulas de entrada e saída de gás são deixadas abertas desde o início da reação, ou seja, antes mesmo da temperatura de reação ser atingida.

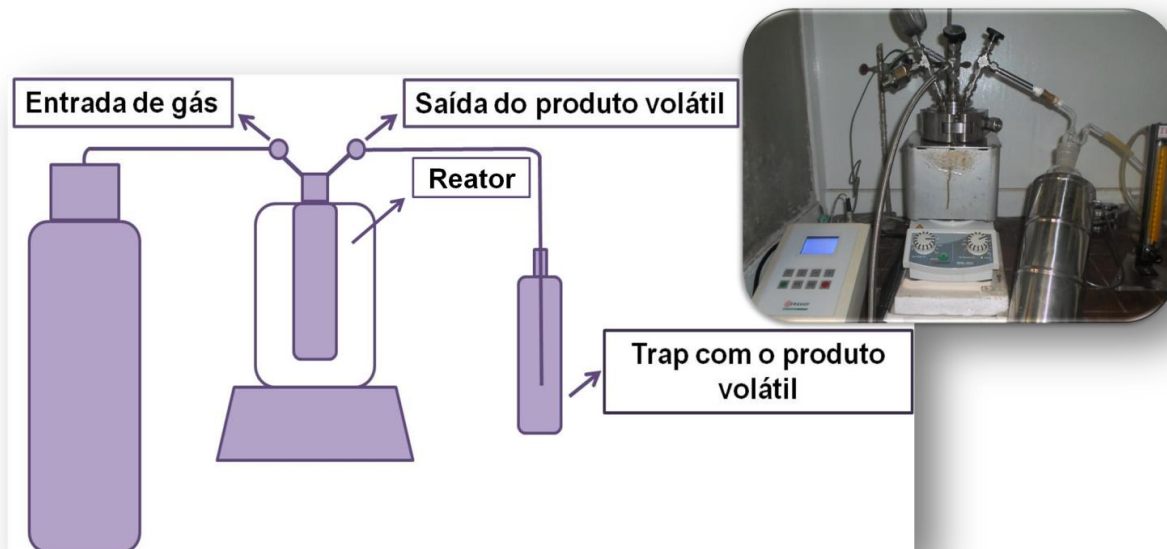


Figura 2.1: Esquema geral do sistema de reação e, em detalhe, uma foto do sistema de reação.

Para se realizarem os testes catalíticos, foram utilizados 50 mg de catalisador, 18 mL de glicerina comercial, 2 mL de H_2O_2 30% e 5 mL de H_2O . O reator foi devidamente fechado e programado para permanecer por 4 horas a uma temperatura de 250°C (SOUZA *et al.*, 2012). O fluxo de gás foi aberto, seguindo-se as exigências de cada sistema, como descrito anteriormente (página 31).

Foram realizados os testes catalíticos com os três catalisadores sintetizados anteriormente (Cat-1, Cat-2 e Cat-3) nos três sistemas diferentes. Ao fim de cada reação, obtinham-se dois conjuntos de produtos, um intitulado condensado (Figura 2.2.B), que permaneceu dentro do reator, com viscosidade maior, odor adocicado e coloração marrom escura. O outro, intitulado volátil (Figura 2.2.A), foi condensado em um *trap*, sendo formado por substâncias voláteis e apresentando coloração amarelada e odor irritante. Os produtos das reações foram analisados primeiramente por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa.

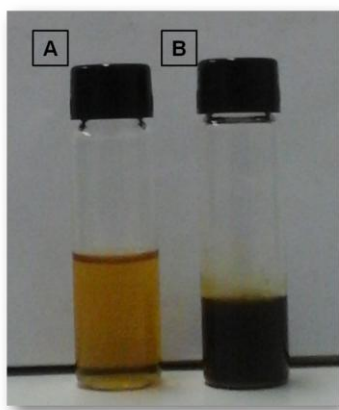


Figura 2.2: Foto dos conjuntos de produtos das reações, intitulados (A) volátil e (B) condensado.

2.3.1. Análise dos produtos das reações por Cromatografia Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CG-MS)

Os produtos resultantes de todas as reações com os três catalisadores nos três sistemas diferentes foram analisados por Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massa.

Utilizou-se o aparelho Agilent 7190 e os parâmetros do CG-MS para as análises dos produtos das reações foram: temperatura do injetor 225°C, volume de injeção 1µL, fluxo de He de 1,3 mL.min⁻¹, rampa de aquecimento de 3°C.min.⁻¹, de 90 a 150°C e coluna HP-5 (5% de polimetilfenilsiloxano).

Cada fração do destilado do conjunto de produtos voláteis foi primeiramente analisada por CG-MS, sendo sugeridas algumas massas e estruturas de substâncias, tendo sido algumas dessas elucidadas inequivocamente por espectroscopia de RMN.

Após as análises dos cromatogramas e com base em uma curva de calibração para álcool alílico, foram determinadas a conversão e a seletividade para os principais produtos de cada reação, assim como o rendimento para obtenção de álcool alílico nas mesmas. Em posse desses dados, o melhor catalisador (Cat2) e o melhor sistema (no caso, o aberto no tempo igual a zero) de reação foram escolhidos.

Sendo um dos principais objetivos do presente trabalho a conversão da glicerina em um produto com um relativo valor agregado, como é o caso do álcool alílico (principal produto obtido) e devido a esse apresentar ponto de ebulição igual a 97°C, o produto volátil foi escolhido para se realizar um estudo mais detalhado de sua composição por Ressonância Magnética Nuclear, visto que se pode pressupor que as substâncias com um ponto de ebulição menor do que a temperatura de reação, 250°C, estejam presentes no produto volátil.

2.3.2. Destilação do produto volátil

O produto volátil da reação realizada no sistema aberto no tempo igual à zero utilizando o catalisador Cat2 passou por uma destilação fracionada, a fim de se obterem diferentes frações, que conteriam uma menor quantidade de produtos, o que certamente haveria de levar a espectros de RMN mais simples, possibilitando então a identificação de um maior número de substâncias. A destilação foi realizada no Laboratório de Fitoquímica e Farmacognosia da Faculdade de Farmácia da UFMG, utilizando-se um condensador e uma coluna de Vigreux. Para a destilação, partiu-se de 45 mL da amostra e a temperatura máxima atingida durante a destilação foi 110°C, sendo que, quando o sistema atingiu essa temperatura, havia uma quantidade considerável de produto para ser destilado, aproximadamente 20 mL. Foram obtidas sete frações e essas foram analisadas detalhadamente por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

2.4. ELUCIDAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS PRESENTES NAS FRAÇÕES DO PRODUTO VOLÁTIL POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Inicialmente, o produto volátil foi submetido à análise de Ressonância Magnética Nuclear 1D e 2D, a fim de elucidar a maior quantidade possível de substâncias presentes, mas devido à complexidade da amostra, os espectros apresentaram inúmeros sinais sobrepostos, sendo esses de análise extremamente difícil. Portanto, o produto volátil foi destilado na tentativa de se separarem os conjuntos de substâncias em frações distintas, pela diferença de ponto de ebulição das respectivas substâncias, chegando-se assim à simplificação dos espectros de

RMN, o que possibilitaria a elucidação de um número bem maior de compostos presentes em cada uma das sete frações obtidas.

Para aquisição dos espectros 1D e 2D, foram preparadas amostras de todas as frações resultantes da destilação, contendo cada amostra 300 μL da respectiva fração e 300 μL de acetona- d_6 . Os experimentos de ^1H , ^{13}C , DEPT-135, COSY, ^1H - ^{13}C HSQC e ^1H - ^{13}C HMBC foram adquiridos a 300 K em um espectrômetro de RMN *Avance* DRX400 no Laboratório de Ressonância Magnética de alta Resolução da UFMG (LREMAR). Uma sonda multinuclear inversa de 5 mm equipada com bobina para o emprego de pulsos de gradiente de campo foi utilizada para a aquisições dos experimentos de RMN de ^1H e para a aquisição de todos os experimentos bidimensionais. Uma sonda dual direta de 5 mm de $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ foi utilizada para a aquisição dos experimentos de ^{13}C e DEPT-135. A supressão do sinal de hidroxilas (água, álcool alílico e etc), quando necessária, foi efetuada por pré-saturação.

Os experimentos de ^1H foram adquiridos empregando-se pulsos de 90° e uma janela espectral de 5208 Hz (13,01 ppm). Foram coletados 32 transientes de 65536 pontos, tendo-se utilizado um intervalo de repetição de 12 s. Os FIDs obtidos foram processados, utilizando-se preenchimentos de zeros (*zero filling*) e alargamentos de linha (*line broadning*) de 0,3 Hz, tendo sido também efetuados processamentos com transformações Lorentz-Gauss, com empregos de alargamentos de linha negativos (variando de -0,3 a -0,7), a fim de se otimizar a separação entre sinais, bem como a fim de se determinarem valores de constantes de acoplamento escalar a média e longa distâncias, as quais foram empregadas nas análises dos espectros e nas elucidações estruturais.

Os experimentos de ^{13}C e DEPT-135 foram adquiridos, empregando-se pulsos de 30° e desacoplamento de ^1H em banda larga, utilizando-se janelas espectrais de 24155 Hz (janela espectral de 240,04 ppm e frequência do transmissor de radiofrequência em 110 ppm). Foram coletados 8192 promediações para ^{13}C e 4096 para DEPT-135 de 65536 pontos, tendo-se utilizado um intervalo de repetição de 2 s. Os FIDs obtidos foram processados utilizando-se preenchimentos de zeros e alargamentos de linha de 1,0 Hz.

Experimentos de COSY (*Correlation Spectroscopy*) foram adquiridos usando-se a sequência de pulsos *cosygppqf* e, alternativamente, *cosygpprqf*, quando se fazia

necessária supressão de sinal (BAX, 1985). Utilizou-se janela espectral de 5208 Hz (13,01 ppm), sendo que 512 incrementos em t_1 com 8 transientes de 2048 pontos foram coletados para cada FID.

Experimentos de ^1H - ^{13}C HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*) e ^1H - ^{13}C HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*) foram adquiridos com janelas espectrais F1 e F2 de 24149 Hz e 5208 Hz respectivamente. 1024 incrementos em t_1 foram coletados com 16 transientes (32 para HMBC) de 2048 (1024 para HMBC) pontos para cada FID (BERGER & BRAUN, 2004). Os experimentos de HSQC foram adquiridos em modo editado de forma que as correlações de CH e CH₃ apresentam fase positiva enquanto que as de CH₂ fase negativa (WILKER *et al.*, 1993).

Capítulo 3. Resultados

Este capítulo tem como objetivo apresentar os resultados de todas as caracterizações dos catalisadores, bem como os resultados dos testes catalíticos.

3.1. CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES

3.1.1. Difração de raios x (DRX)

Analisando-se os difratogramas de raios X (Figura 3.1), é possível observar e comparar diferenças das estruturas do suporte catalítico MCM antes e após a incorporação de nióbio. Para a MCM, o pico de difração característico, relativo ao arranjo hexagonal da estrutura, é observado em 2θ entre 2 e 3. Esse pico é referente ao plano de Miller 100 e é um indicativo de um ordenamento hexagonal (KRESGE, 1992). Ao analisar os difratogramas dos catalisadores e ao compará-los com o do suporte MCM (Figura 3.1 – curva preta), observa-se a ausência do pico de difração 2θ entre 2 e 3, que pode ser atribuído a uma possível quebra da simetria hexagonal dos canais do suporte. Essa quebra da simetria pode ser justificada pela incorporação do nióbio aos canais da MCM.

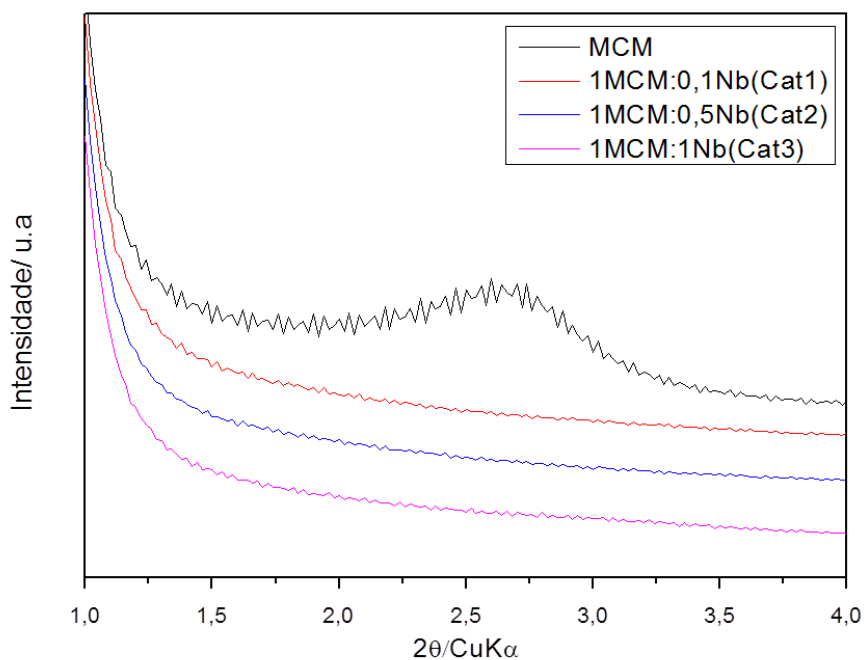


Figura 3.1: Difratoograma de difração de raios X a baixo ângulo do suporte MCM e dos catalisadores Cat1, Cat2 e Cat3.

Os perfis de difração na região de 2θ entre 20 e 70 (Figura 4) apresentam reflexões relativas à existência de somente uma fase cristalográfica, correspondente ao óxido de nióbio (Nb_2O_5), sendo consistente com o padrão JCPDS 37-1468.

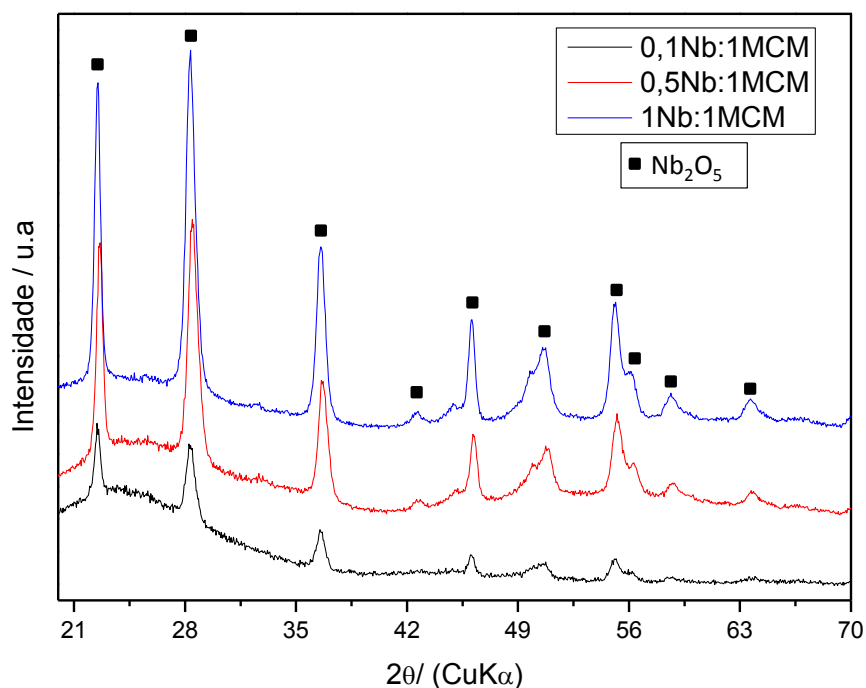


Figura 3.2: Difratoograma de difração de raios X dos catalisadores Cat1, Cat2 e Cat3.

3.1.2. Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K

A partir da análise de adsorção/dessorção de nitrogênio, à temperatura de 77 K, foi possível se analisarem as propriedades texturais dos materiais sintetizados e a área superficial utilizando o modelo de adsorção BET, bem como volume, tamanho e distribuição dos poros.

A isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para os materiais sintetizados podem ser comparadas as isotermas do tipo IV (IUPAC, 1985), segundo a classificação da IUPAC, que é característica de materiais mesoporosos com ciclo de adsorção em multicamadas. Além disso, todas as isotermas de adsorção/dessorção apresentam histerese, que surge a partir da diferença entre os mecanismos de condensação e evaporação, e nos fornece informações sobre a geometria dos poros. No caso apresentado, segundo a IUPAC, as histereses de todos os materiais podem ser classificadas como sendo do tipo I, materiais com poros regulares, de formato cilíndrico com as extremidades abertas.

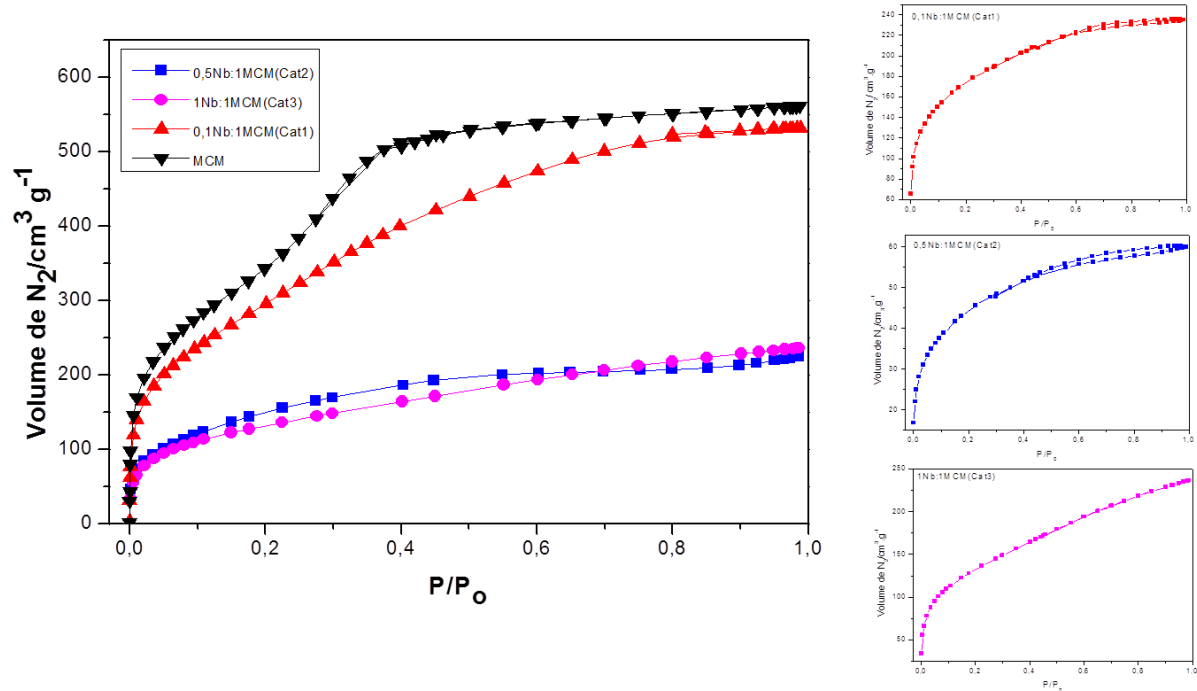


Figura 3.3: Isotermas de adsorção/dessorção para o suporte catalítico MCM e os catalisadores Cat1, Cat2 e Cat3. Em destaque, as isotermas dos catalisadores expandidas.

A adição de nióbio durante a síntese dos catalisadores proporcionou uma diminuição da área específica do suporte catalítico MCM. O suporte catalítico apresentou uma área superficial igual a $1230 \text{ m}^2/\text{g}$, o catalisador Cat1 apresentou uma área superficial de $1069 \text{ m}^2/\text{g}$, o Cat2 $555 \text{ m}^2/\text{g}$ e o Cat3 $486 \text{ m}^2/\text{g}$. Essas diminuições das áreas são provavelmente devido à obstrução de parte da estrutura porosa do silicato, corroborando os dados obtidos por DRX.

3.1.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As imagens de MET revelaram que existe certa organização estrutural na MCM e que essa é modificada pela presença de nióbio nos demais catalisadores. Foi realizada também, na região estabelecida por MET, a análise química dos materiais por Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDS), técnica que permite uma microanálise composicional de uma determinada área da amostra.

Na MCM foram observados a presença de cilindros unidirecionais (Figura 3.4) e arranjos hexagonais (Figura 3.5), o que corrobora os resultados obtidos por DRX. Os cilindros foram revelados, quando o feixe de elétrons foi introduzido ortogonalmente ao eixo dos canais. Já os arranjos foram revelados, quando o feixe eletrônico foi introduzido ao longo dos canais. As distâncias interplanares da MCM, baseando-se nas imagens, são de aproximadamente 0,37 nm. Como esperado, o resultado da EDS (Figura 3.6) da região da imagem da Figura 3.4 revelou que a MCM é composta por átomos de Si e O.

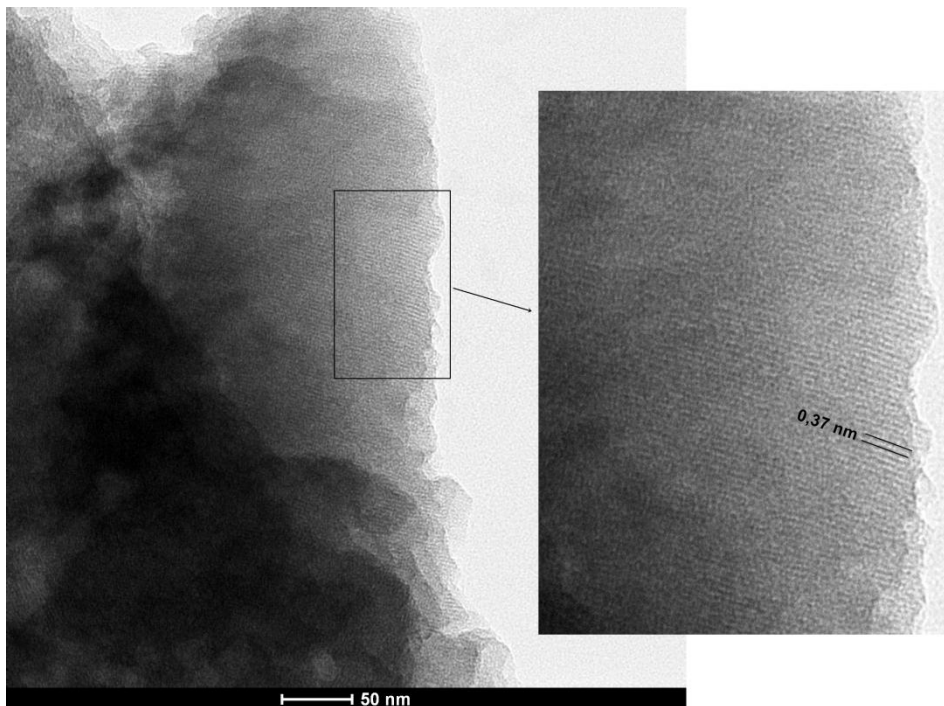


Figura 3.4: Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da MCM, com um detalhe mostrando os canais unidirecionais.

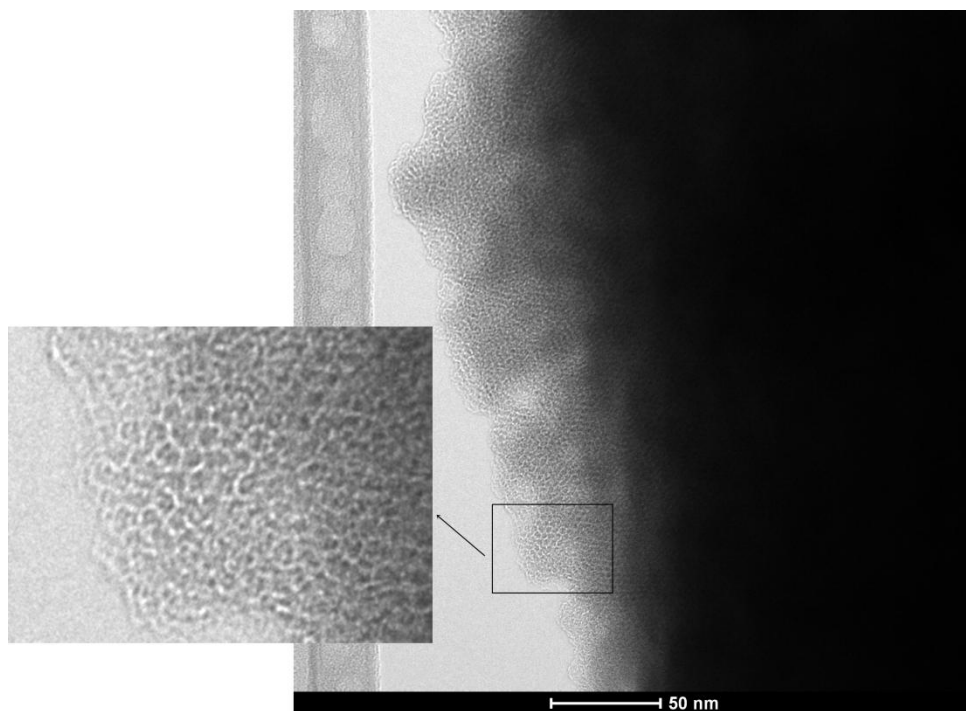


Figura 3.5: Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) da MCM, com um detalhe mostrando os canais hexagonais.

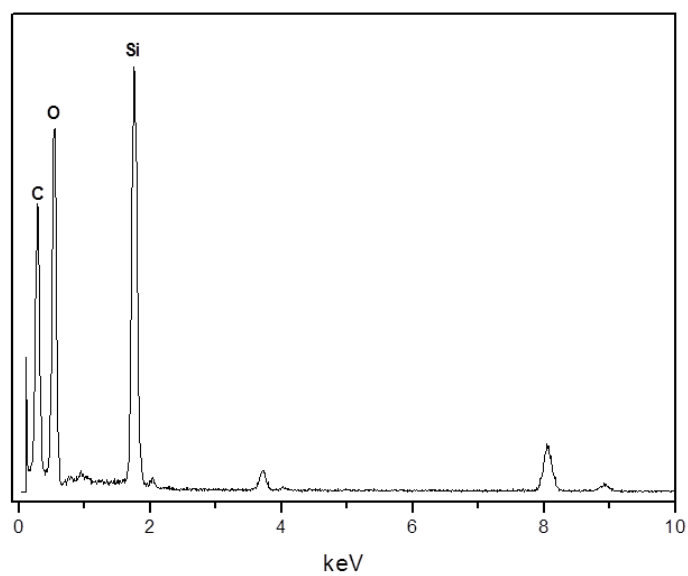


Figura 3.6: Espectro de EDS para a MCM para a região da micrografia da Figura 3.4.

As imagens obtidas por MET (Figura 3.7) indicam a presença de aglomerados de óxidos de nióbio (regiões mais escuras) sobre o suporte de silício. Esses aglomerados podem ser responsáveis pela obstrução dos poros do suporte causando diminuição da área específica dos catalisadores, como indicado pela adsorção/dessorção de N_2 . Foram feitas análises por EDS de todos os catalisadores. Para o Cat1, foi feita a análise da região apresentada na Figura 3.7.A (Figura 3.7.B), para o Cat2, na região da Figura 3.7.C (Figura 3.7.D) e para o Cat3, na região da Figura 3.7.E (Figura 3.7.F), sendo que em todas as regiões analisadas foi possível se observar a presença de transições correspondentes aos elétrons do nióbio.

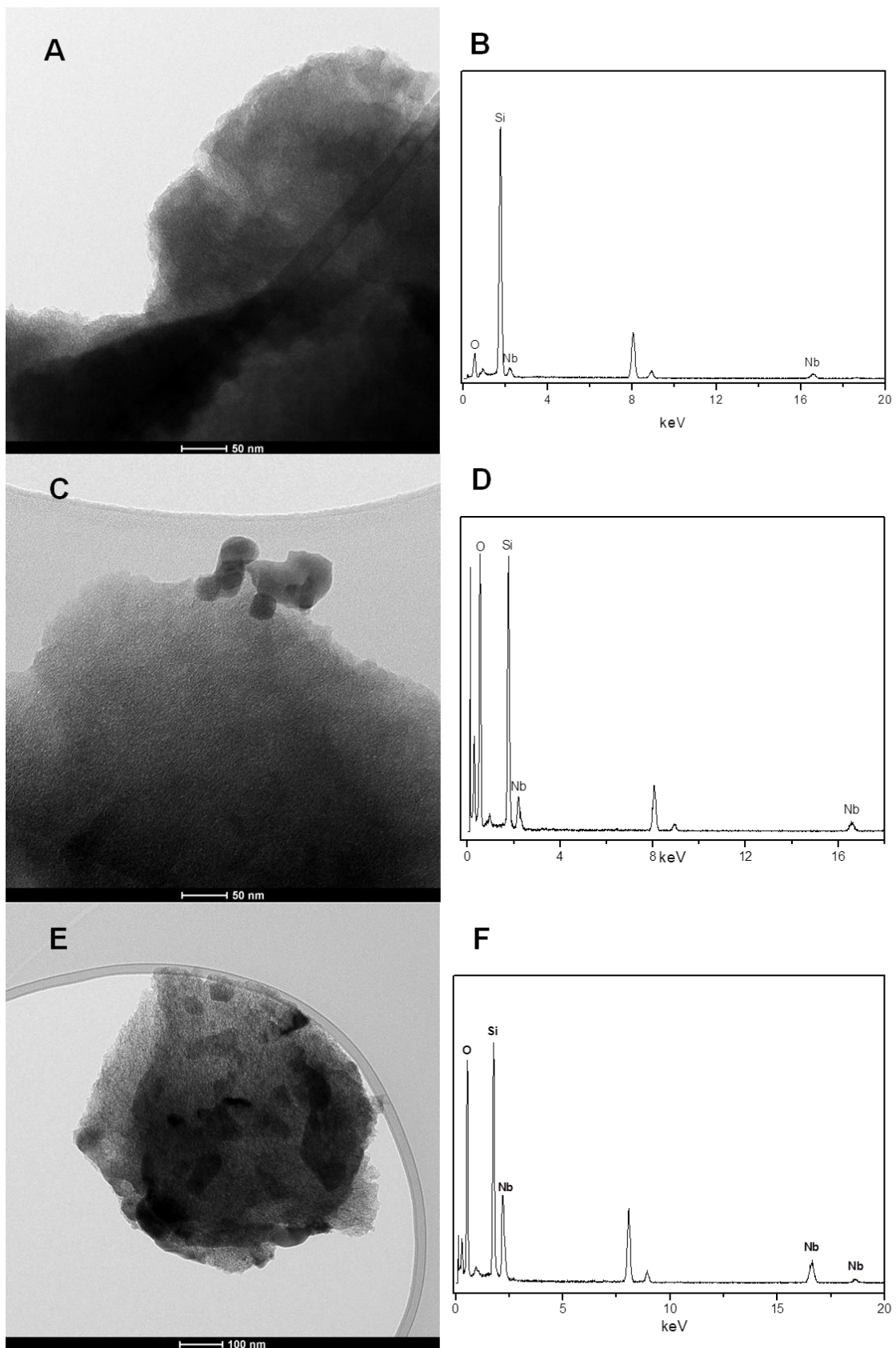


Figura 3.7: Micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão e Espectros de EDS para todos os catalisadores: A e B) Cat1, C e D) Cat2 e E e F) Cat3.

3.2. TESTES CATALÍTICOS

O objetivo dessa parte do trabalho é apresentar os resultados dos testes catalíticos realizados com os três catalisadores nos três sistemas diferentes, a fim de se determinar qual conjunto catalisador/sistema de reação apresenta um melhor rendimento na conversão de glicerina em álcool alílico.

Os cálculos de conversão, seletividade e rendimento foram feitos com base em curvas de calibração obtidas pelos técnicos responsáveis pelas análises de CG-MS do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – Cefet-MG.

O álcool alílico foi a substância alvo do presente trabalho devido ao seu elevado valor de mercado, sendo assim, os valores de conversão, seletividade e rendimento para todos os conjuntos catalisador/sistema de reação foram baseados no álcool alílico.

3.2.1. Comparação entre os catalisadores para os diferentes sistemas

A partir dos valores de conversão e seletividade para álcool alílico de todas as reações em todos os sistemas, determinaram-se os valores de rendimento para o produto desejado e o conjunto catalisador/sistema de reação, que apresentou o melhor rendimento foi escolhido para que seu produto volátil fosse analisado detalhadamente por Ressonância Magnética Nuclear.

Todos os resultados de conversão, seletividade para álcool alílico e rendimento para todos os catalisadores em todos os sistemas de reação estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Dados de conversão, seletividade para álcool alílico e rendimento para todos os catalisadores e sistemas de reações.

Catalisadores	Sistema Fechado			Sistema aberto no tempo zero			Sistema aberto no início		
	Cat1	Cat2	Cat3	Cat1	Cat2	Cat3	Cat1	Cat2	Cat3
Conversão	63%	50%	91%	90%	80%	75%	47%	30%	55%
Seletividade para álcool alílico	38%	5%	32%	20%	55%	23%	48%	48%	49%
Rendimento	24%	2,5%	29%	18%	44%	17%	23%	15%	27%

Com base nos dados da Tabela 3.1, pode-se concluir que o melhor catalisador para a conversão do glicerol em álcool alílico é o Cat2, atuando no sistema aberto no tempo igual à zero, pois com esse conjunto foi alcançado um rendimento de 44% para álcool alílico.

3.2.2. Destilação fracionada da fração volátil

Para a destilação, partiu-se de 45mL da amostra e a temperatura máxima atingida durante o processo foi 110°C. Ao fim da destilação, obtiveram-se sete frações que foram coletadas a diferentes faixas de temperaturas, sendo que cada fração apresentou características físicas e químicas levemente diferentes uma das outras (Figura 3.8). A seguir estão listadas as faixas de temperatura de cada fração, assim como as características mais relevantes observadas durante a destilação.

- Fração 1: fração coletada até a temperatura de 70 °C, com uma coloração fortemente amarelada e com um odor bastante irritante.

- Fração 2: fração coletada no intervalo de temperatura de 70 °C a 80 °C, com coloração amarelada, com um cheiro ainda bastante irritante.
- Fração 3: fração retirada no intervalo de temperatura de 80 °C a 90 °C, com coloração amarelada e com um odor menos irritante.
- Fração 4: fração coletada no intervalo de temperatura de 90 °C a 100 °C, com coloração um pouco menos amarelada, se comparada com as anteriores.
- Fração 5: fração coletada no intervalo de temperatura de 100 °C a 110 °C, com coloração fracamente amarelada e odor muito mais fraco.
- Fração 6: fração coletada à temperatura de 110°C, sem coloração, completamente transparente.
- Fração 7: resíduo da destilação.

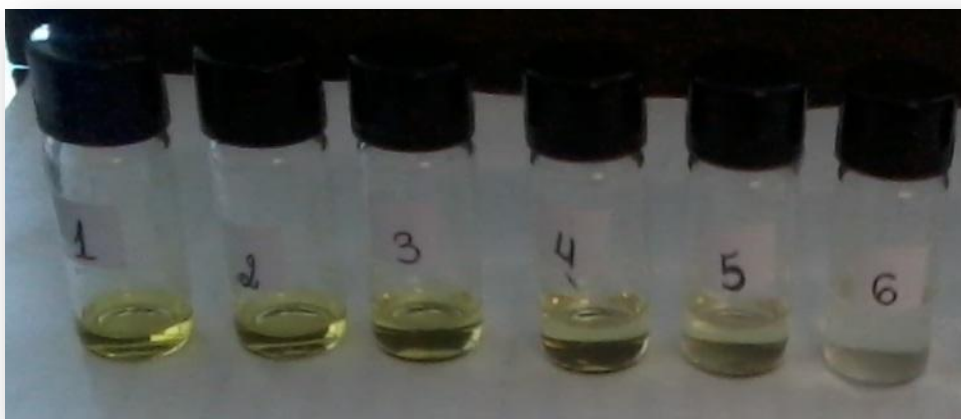


Figura 3.8: Fotografia das frações coletadas durante a destilação.

Essas frações foram primeiramente analisadas por CG-MS. As massas e as sugestões de estruturas de várias substâncias foram determinadas, sendo que algumas dessas foram confirmadas pela RMN (Tabelas B.1 – B.6 do Anexo B, páginas 118 - 121). Em anexo (Tabelas A.1 – A.33 do Anexo A, páginas 85 - 115) estão relatadas as substâncias determinadas em cada fração por CG-MS.

Para determinar a concentração de álcool alílico em cada fração, foi preparada uma curva de calibração (Figura 3.9) utilizando-se o CG-MS. As concentrações de cada fração estão registradas na Tabela 3.4.

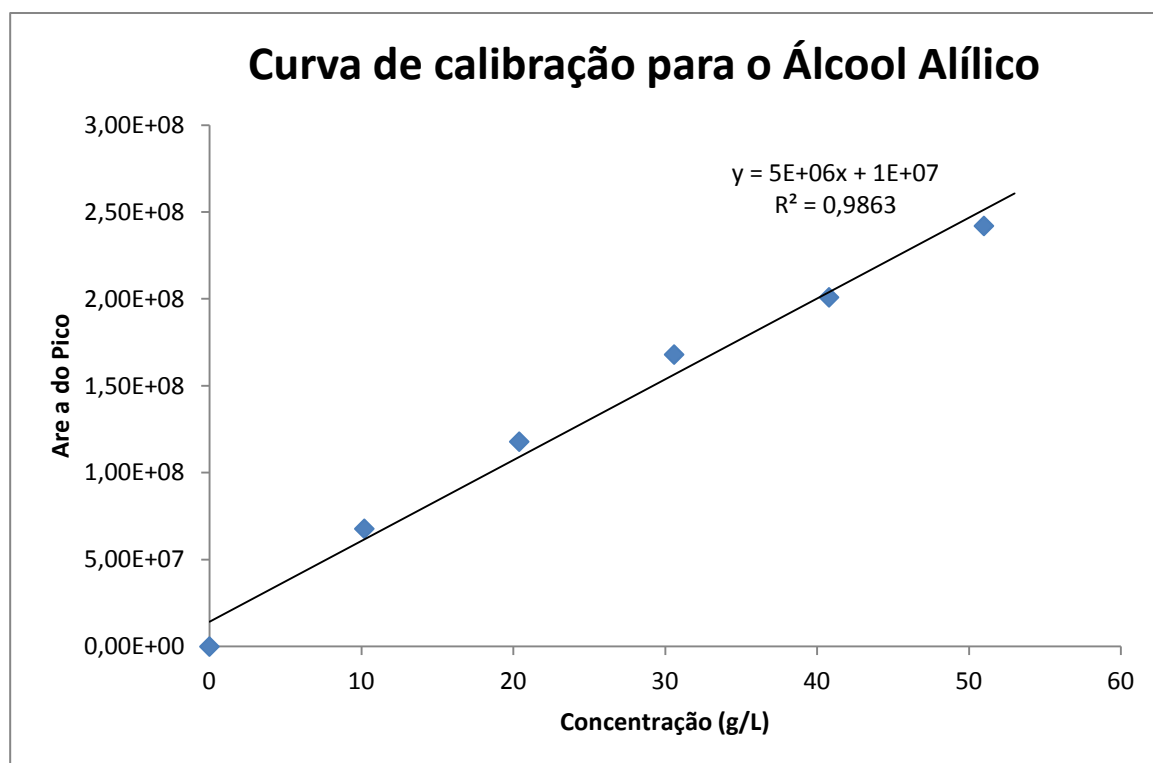


Figura 3.9: Curva de calibração para o Álcool Alílico, obtida pela injeção de padrão de álcool alílico (SIGMA-ALDRICH), utilizado-se CG-MS.

Tabela 3.2: Concentração de álcool alílico de todas as frações do destilado.

Frações	Concentração de Álcool Alílico g/L
1	196,8
2	227,6
3	45,6
4	4,54
5	1,38
6	0,16
7	0,20

Capítulo 4. Elucidação das estruturas dos produtos por RMN

4. Elucidação das substâncias por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O conjunto de produtos intitulado volátil da reação realizada com o catalisador Cat2 em um sistema aberto no tempo zero foi submetido à análise por Ressonância Magnética Nuclear 1D e 2D, com o intuito de elucidar o máximo de substâncias presentes nesse conjunto.

Para exemplificar o procedimento seguido para a elucidação de todas as substâncias em todas as frações do destilado, a seguir está descrito detalhadamente o estudo feito, para se elucidarem as estruturas do álcool alílico, da 2-furilmetilcetona, do formato de alila e do *o*-cresol. Cada substância citada anteriormente está presente em uma fração diferente do produto destilado.

4.1. Fração 1

4.1.1. Elucidação do Álcool alílico

O espectro de hidrogênio obtido para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis, está apresentado na Figura 4.1. Em destaque, estão apresentados em expansões os sinais dos hidrogênios do álcool alílico.

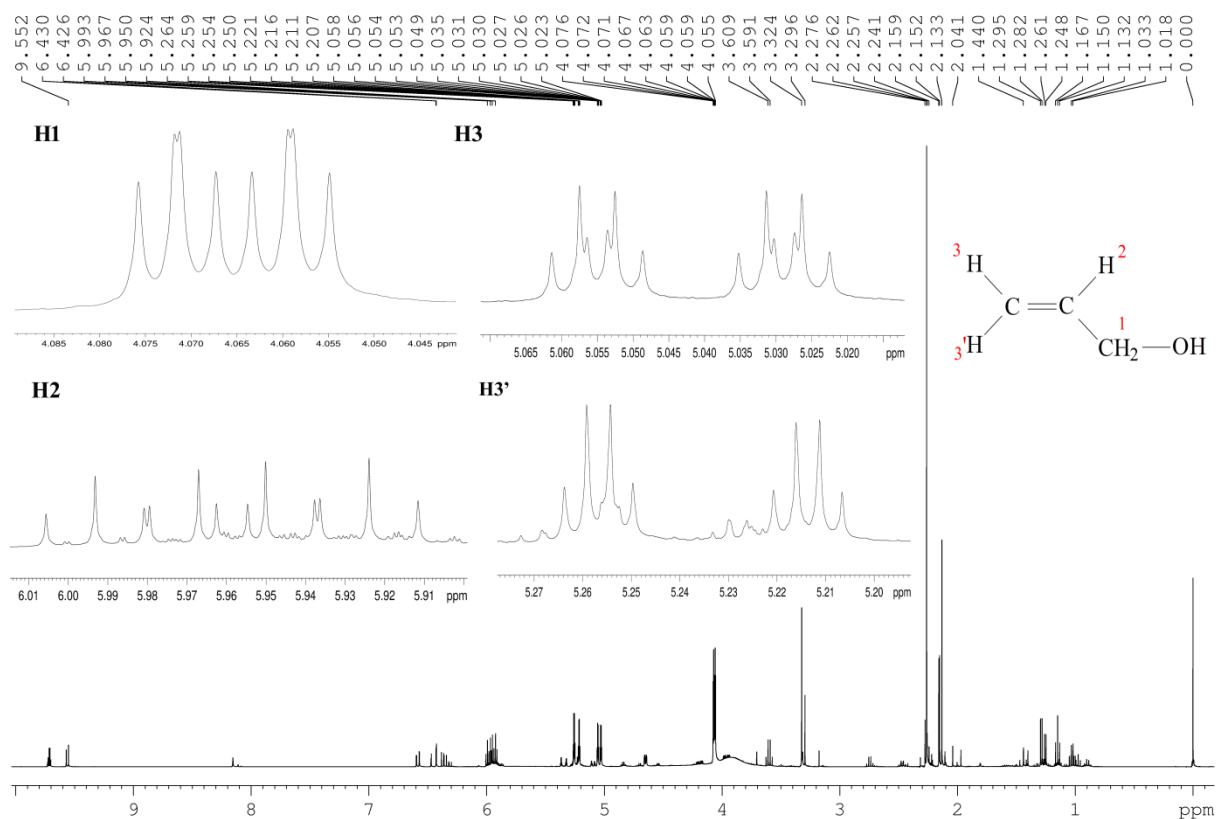


Figura 4.1: Espectro de RMN de ^1H para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Os sinais referentes às ressonâncias do álcool alílico estão destacados em expansões.

Inicialmente o sinal de H1 foi identificado como sendo aquele em deslocamento químico (δ) 4,0653 ppm. Analisando o mapa de contorno do COSY (Figura 4.2), percebeu-se que o H1 acoplava com outros três núcleos de hidrogênio, em deslocamentos químicos 5,0420 ppm (H3), 5,2352 ppm (H3') e 5,9586 ppm (H2 – acoplamento mais intenso), sendo esses valores de δ típicos de hidrogênios olefínicos.

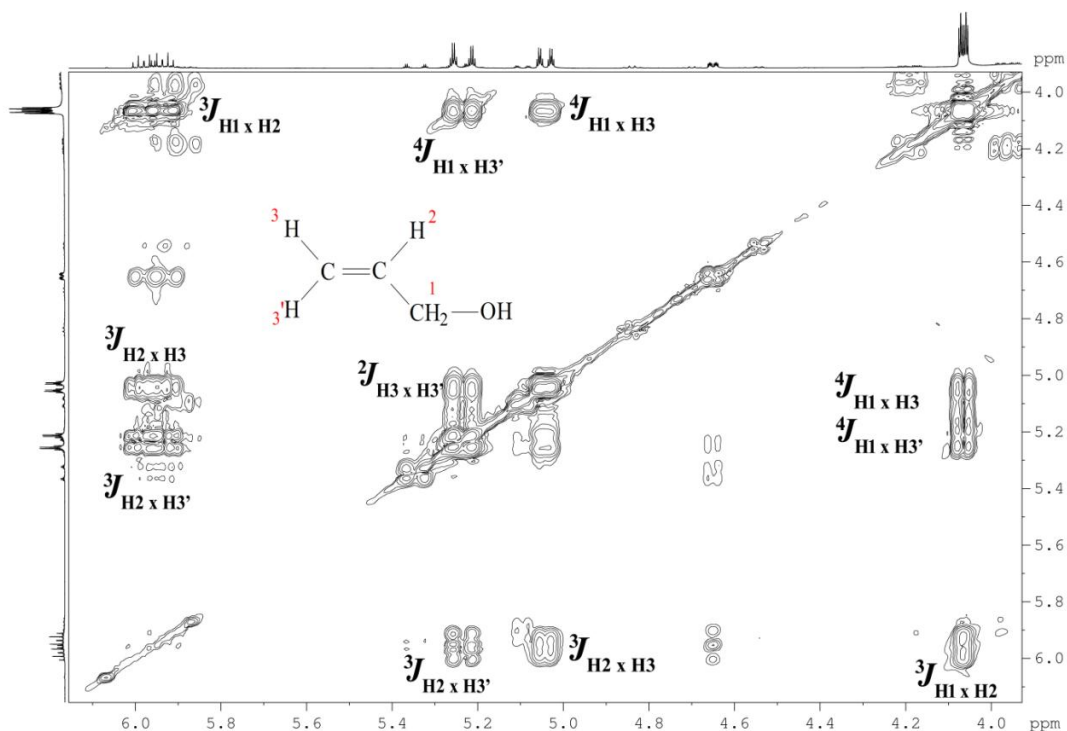


Figura 4.2: Mapa de contornos COSY parcial para a fração 1 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre os hidrogênios do álcool alílico (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

Os acoplamentos observados no mapa de contornos COSY, Figura 4.2, para o H1 ($^3J_{H1 \times H2}$, $^4J_{H1 \times H3}$ e $^4J_{H1 \times H3'}$) são confirmados pela análise da multiplicidade do sinal e pelo respectivo jogo de chaves, apresentado na Figura 4.3, que sugere um acoplamento de 4,96 Hz ($^3J_{H1 \times H2}$), um de 1,84 Hz ($^4J_{H1 \times H3'}$) e outro acoplamento de 1,56 Hz ($^4J_{H1 \times H3}$). O maior valor constante sugere um acoplamento da ordem de três ligações entre os hidrogênios H1 e H2, estando seu valor, conforme a literatura, entre 4 e 10 (Silverstein, 2012). A constante de acoplamento 1,84 Hz está associada ao acoplamento da ordem de quatro ligações entre H1 e H3', estando seu valor conforme a literatura, entre 0 e 3, em que o valor médio é de 2Hz (Silverstein, 2012). Já a constante de 1,56 Hz, corresponde ao acoplamento da ordem de quatro ligações entre H1 e H3, estando também de acordo com a literatura, entre 0 e 3, em que o valor médio é de 1,5 Hz (Silverstein, 2012).

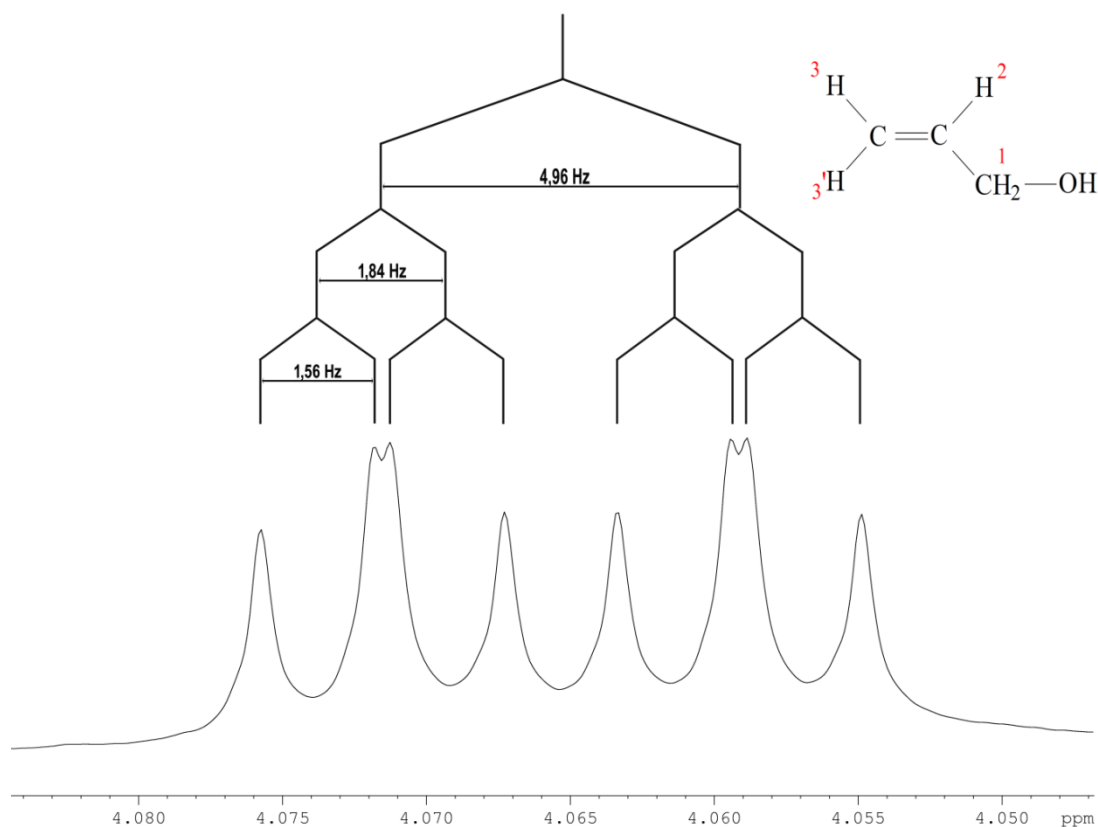


Figura 4.3: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal H1 do álcool alílico ($\delta = 4,0653$ ppm).

Parte-se para a análise da região de ressonância dos núcleos que fazem parte do esqueleto carbônico do álcool alílico. No mapa de contornos HSQC (Figura 4.4), observou-se a correlação entre os sinais do H1 e do C1 (δ 63,375 – região típica de sinais correspondentes a álcoois).

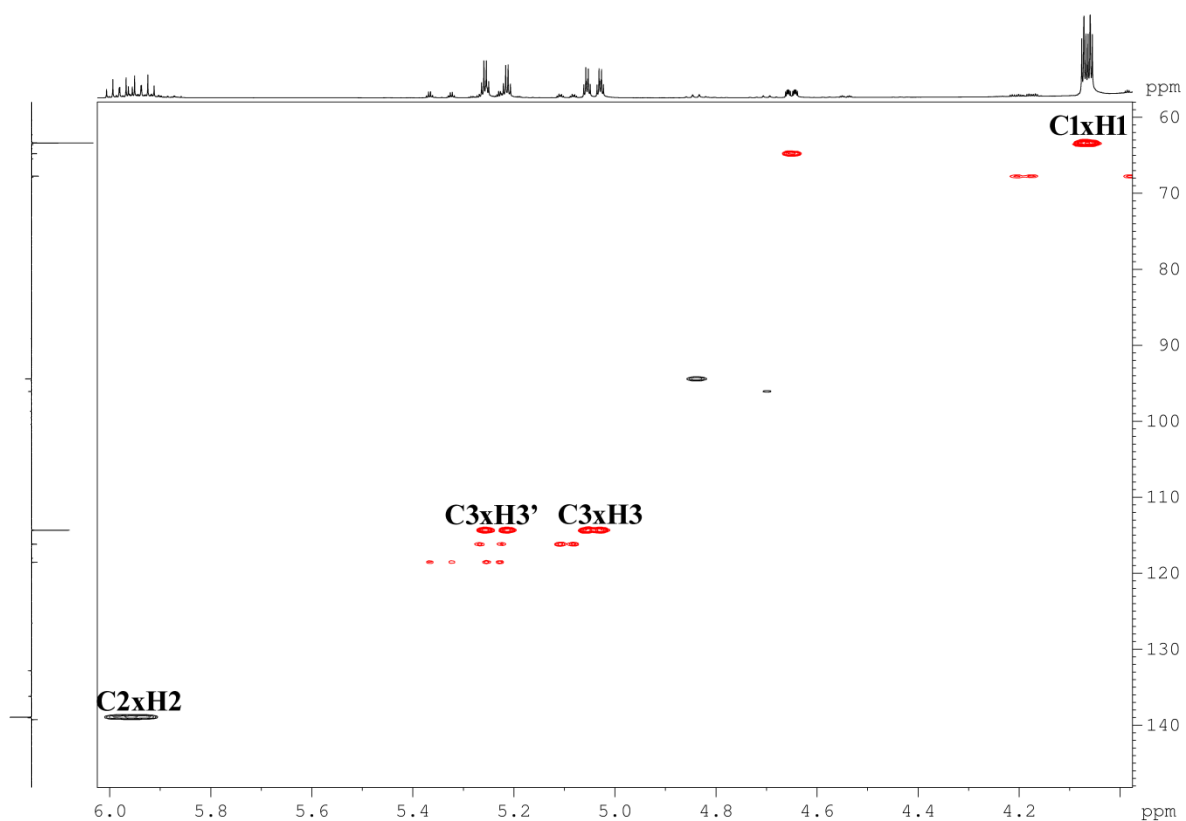


Figura 4.4: Mapa de contornos HSQC parcial para a fração 1 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre os hidrogênios e os carbonos do álcool alílico (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

O sinal de C1 apresenta fase negativa no subspectro de DEPT-135, indicando que o mesmo está ligado a dois hidrogênios (Figura 4.5).

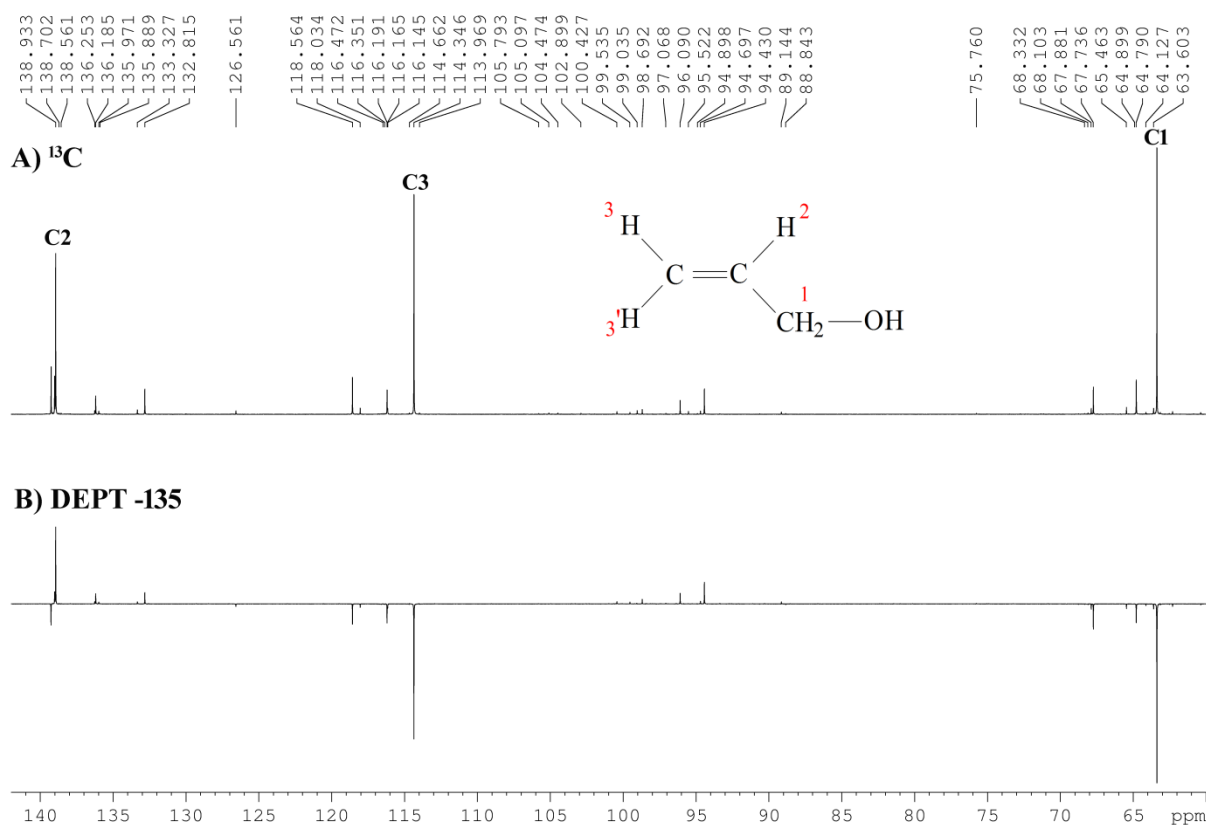


Figura 4.5: (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 parciais para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Sinais das ressonâncias do álcool alílico atribuídas em (A): C1 $\delta = 63,375$ ppm, C2 $\delta = 138,933$ ppm e C3 $\delta = 114,346$ ppm.

A Figura 4.6 apresenta uma expansão do mapa de contornos HMBC, a qual contém as correlações entre os sinais dos hidrogênios e dos carbonos do álcool alílico. Conforme observado, o H1 se apresenta acoplado a outros dois carbonos, um em $\delta = 138,933$ ppm ($^2J_{\text{H1xC2}}$) e outro em $\delta = 114,346$ ppm ($^3J_{\text{H1xC3}}$), indicando que o esqueleto carbônico da substância analisada possui no mínimo três carbonos, sendo um, o C1, ligado a dois hidrogênios e a uma hidroxila.

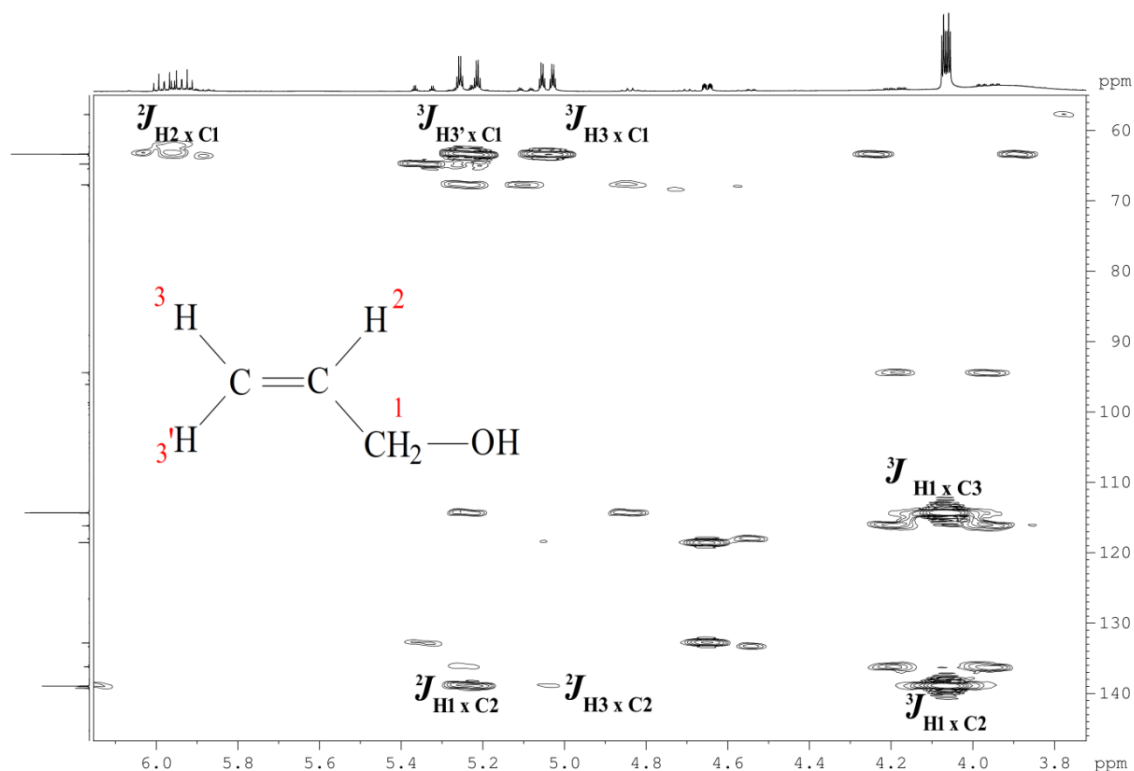


Figura 4.6: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 1 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para as correlações associadas aos acoplamentos entre os hidrogênios e os carbonos do álcool alílico (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

Ao se analisar o sinal de ressonância de ^1H em δ 5,9586 ppm (H2) (Figura 4.7.A), observa-se que o mesmo se apresentava alargado, o que poderia ser resultado de sobreposição parcial de linhas de ressonância, o que dificulta a determinação das respectivas constantes de acoplamento. Visando minimizar esse efeito, foi realizado um processamento que emprega uma transformação Lorentz-Gauss, que possibilita o aumento da resolução do espectro de RMN, podendo levar ao aparecimento de novos desdobramentos (Figura 4.7.B).

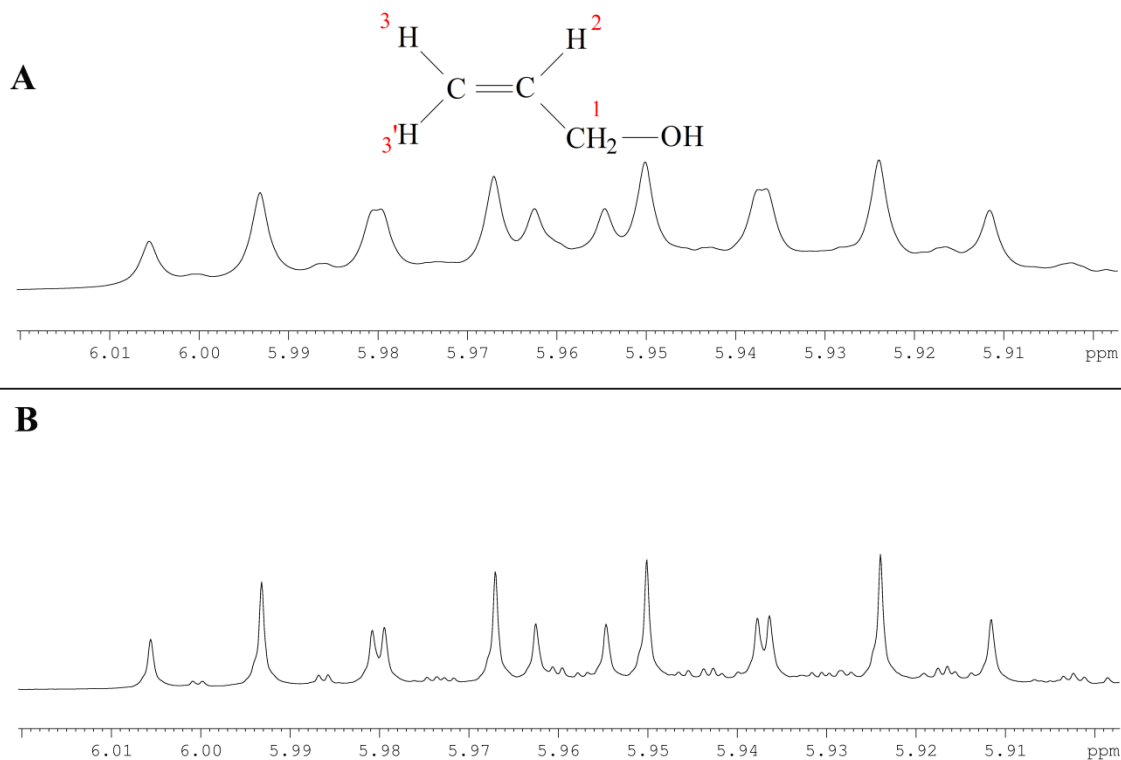


Figura 4.7: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6) com expansão do sinal de H2 do álcool alílico ($\delta = 5,9586$ ppm), (A) espectro empregando o processamento convencional e (B) espectro empregando transformação Lorentz-Gauss.

Aplicando-se a transformada de Fourier no FID que foi multiplicado pela função gaussiana, utilizando um alargamento de linha (lb) igual a $-0,30$ e $gb = 0,5$, obteve-se um espectro com uma resolução superior, sendo observados os vários desdobramentos associados às interações escalares núcleo-núcleo (Figura 4.8). Foi então possível se determinarem os valores de três constantes de acoplamentos, a saber, $17,23\text{Hz}$ (acoplamento *trans* - $^3J_{\text{H}_2\text{xH}_3}$), $10,51\text{ Hz}$ (acoplamento *cis* - $^3J_{\text{H}_2\text{xH}_3}$) e $4,96\text{ Hz}$ (acoplamento vicinal - $^3J_{\text{H}_2\text{xH}_1}$) (duas vezes).

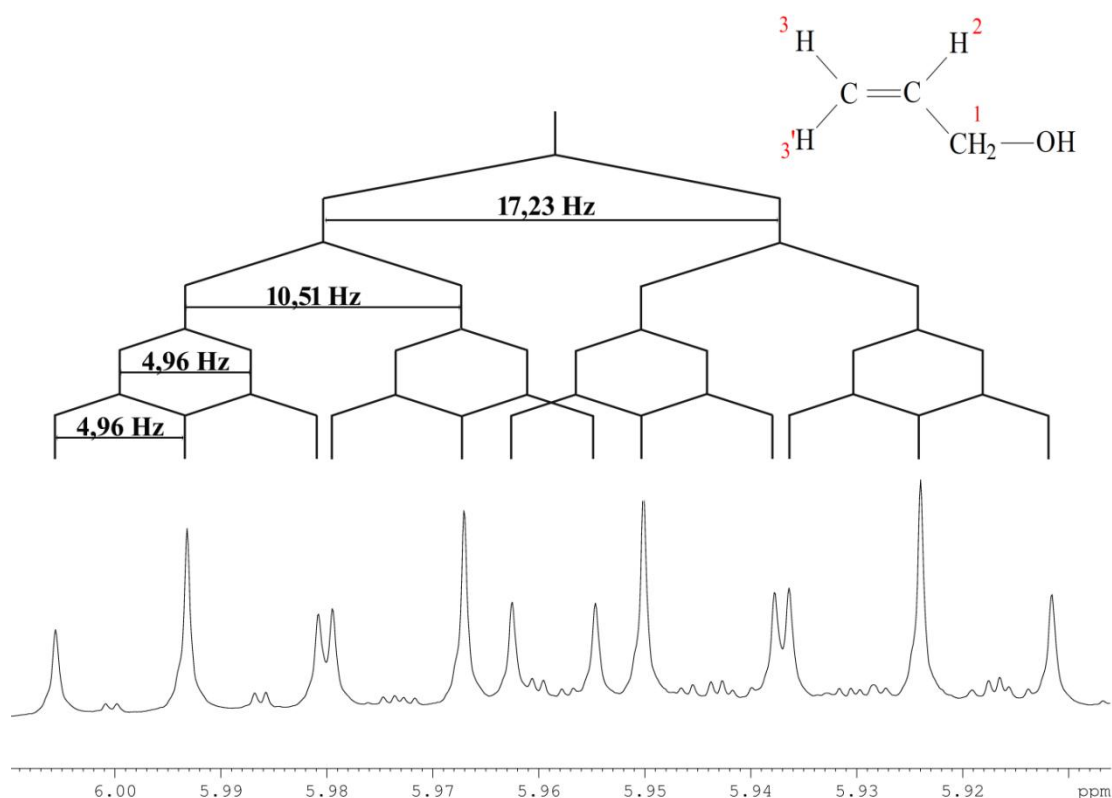


Figura 4.8: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal H2 do álcool alílico ($\delta = 5,9586$ ppm). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$.

A constante de 17,23 Hz corresponde ao acoplamento entre hidrogênios *trans* (valor teórico típico ~ 17 Hz, Silverstein, 2012). A constante 10,51 Hz é resultante de acoplamentos entre hidrogênios com relação *cis*, (valor teórico típico ~ 10 Hz, Silverstein, 2012), sendo que as constantes de 4,96 Hz representam acoplamentos de H2 com os dois hidrogênios metilênicos H1. Essas interações são confirmadas pela análise do mapa de contorno COSY, anteriormente apresentado na Figura 4.2, página 51, sendo que o hidrogênio em $\delta 5,9586$ ppm (H2), acopla-se com outros três hidrogênios não equivalentes com os respectivos deslocamentos, 4,0653 ppm (H1), 5,0420 ppm (H3) e 5,2352 ppm (H3'), o que corrobora o resultado obtido pelo jogo de chaves apresentado no espectro de RMN de ^1H .

O mapa de contornos HSQC (Figura 4.4, página 38) revela que o sinal de H2 está correlacionado ao sinal do carbono em $\delta 138,933$ ppm (C2) (C2 x H2), sendo

esse valor característico de ressonâncias de carbonos olefínicos. O mesmo apresenta fase positiva no subespectro de DEPT-135 (C2 da Figura 4.5.B, página 39), ou seja, está ligado a somente um hidrogênio.

A Figura 4.6 (página 40) apresenta uma expansão do mapa de contornos HMBC, a qual contém as correlações entre todos os sinais dos hidrogênios e dos carbonos do álcool alílico. Conforme observado na Figura 4.6, o H2 se apresenta acoplado a um único carbono, em $\delta = 63,375$ ppm (${}^2J_{H_2 \times C_1}$), o C1. Pode-se inferir que o C2 (um carbono olefínico, ligado a somente um hidrogênio) é vizinho a C1.

A Figura 4.9 apresenta a expansão do sinal de H3 ($\delta = 5,0420$ ppm) obtida através do processamento que emprega uma transformação Lorentz-Gauss. A análise da multiplicidade do sinal por um jogo de chaves sugere um acoplamento *cis* entre H3 e H2, de 10,51 Hz, um acoplamento *geminal* de 1,98 Hz, entre o H3 e H3' e duas constantes de 1,56 Hz, correspondentes aos acoplamentos entre H3 e o H1 (que são dois hidrogênios).

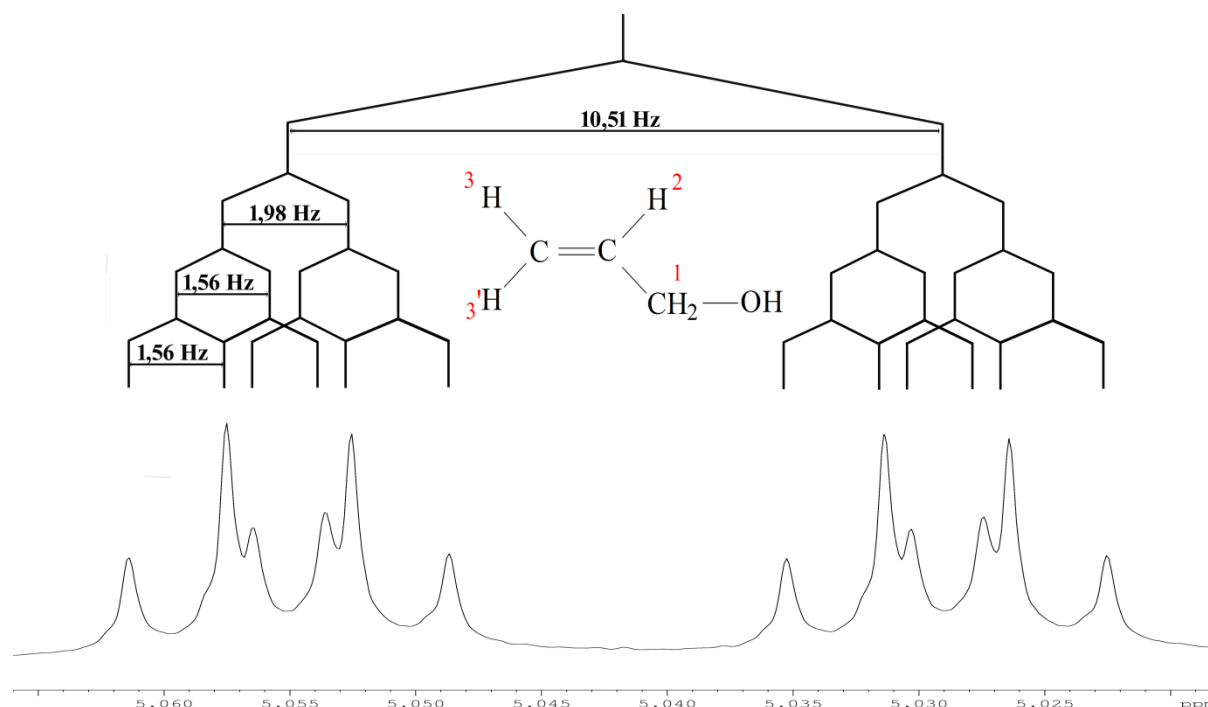


Figura 4.9: Espectro de RMN de ${}^1\text{H}$ parcial para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal H3 do álcool alílico ($\delta = 5,0420$ ppm). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$.

No mapa de contornos HSQC (Figura 4.4, página 38), observou-se uma correlação entre o sinal de H3 e o sinal de carbono em δ 114,345 ppm (fase negativa no subespectro DEPT-135 - Figura 4.5.B, página 54), sendo que esse sinal de carbono está também correlacionado ao sinal de hidrogênio em δ 5,2352 ppm (H3') pelo HSQC (Figura 4.4, página 39), confirmando-se a existência de uma dupla ligação terminal.

No mapa de contornos HMBC (Figura 4.6, página 40) observou-se a correlação entre os sinais de H3 e de outros dois carbonos já citados anteriormente, o C1 (δ = 63,375 ppm) e o C2 (δ =138,933 ppm), indicando que a substância em análise possui somente três carbonos, uma dupla ligação terminal entre os carbonos C2 e C3 e uma hidroxila ligada ao C1.

O sinal de H3' se desdobra em um padrão de tripleto (Figura 4.10) devido ao acoplamento com os dois hidrogênios H1 ($^4J_{H1 \times H3'} = 1,84$ Hz), ocorrendo ainda desdobramentos extras, devido aos acoplamentos *geminal* e *trans* com H3 e H2 respectivamente ($^2J_{H3 \times H3'} = 1,98$ Hz e $^3J_{H1 \times H3'} = 17,23$ Hz, respectivamente). Entretanto, devido à similaridade das constantes de acoplamento $^4J_{H1 \times H3'}$ e $^2J_{H3 \times H3'}$, ocorre uma superposição parcial das linhas de ressonância centrais, sendo que o sinal observado se assemelha a um quarteto duplo, embora a determinação acurada dos respectivos valores de J a partir dos desdobramentos dos sinais de H1 e H3 (Figura 4.3, página 37 e Figura 4.9, página 43, respectivamente), possibilitam a construção do jogo de chaves apresentado na Figura 4.10, sendo esse coerente com um duplo tripleto duplo.

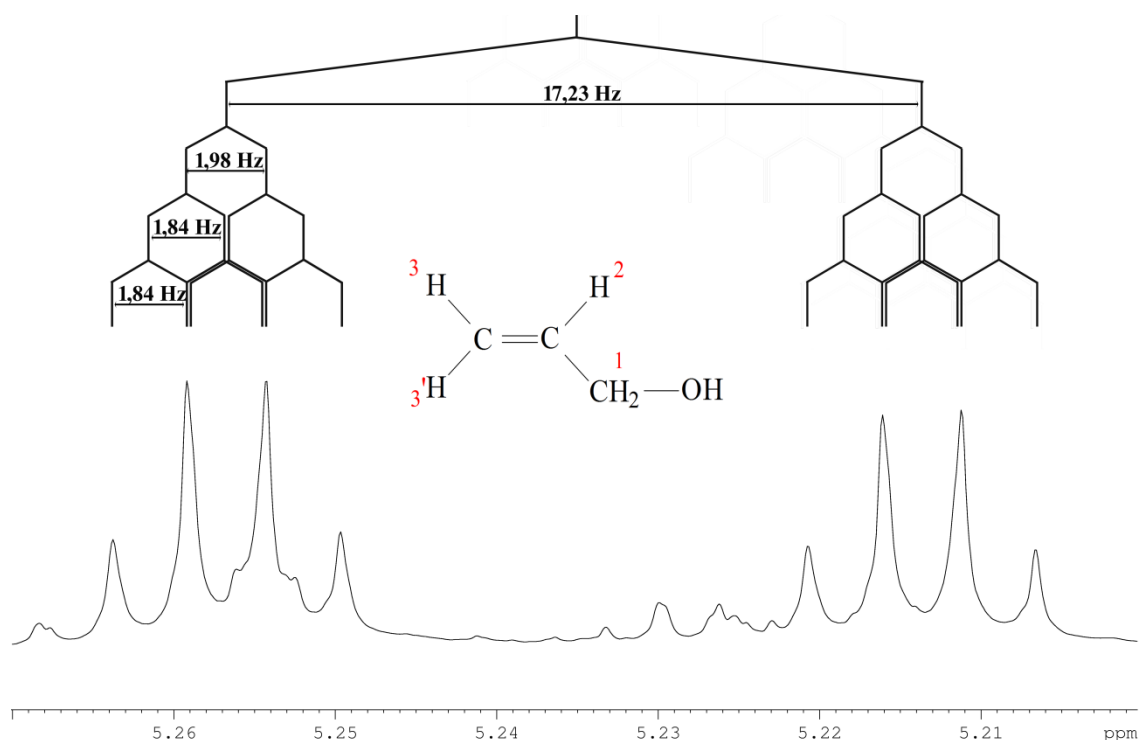


Figura 4.10: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal H3' do álcool alílico ($\delta = 5,2352$ ppm). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$.

As correlações observadas pelo mapa de contorno HMBC (Figura 4.6, página 40) foram essenciais para a confirmação da estrutura do álcool alílico. Foram observadas, por exemplo, correlações intensas dos sinais de H1 e H2 com o sinal de C3, além de outras relatadas na Tabela 4.1. Essas correlações e as informações acima discutidas e sumariadas nas Tabelas 4.1 e 4.2, confirmam a estrutura proposta para o álcool alílico.

Tabela 4.1: Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o álcool alílico nos espectros de RMN da Fração 1.

	$\delta_{\text{experimental}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}}/\text{ppm}$ ¹	$\delta_{\text{simulado}}/\text{ppm}$ ²	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	4,0653	4,12	4,13	C2 e C3	H ₂ , H ₃ ' e H ₃
H2	5,9586	5,98	5,97	C1	H ₁ , H ₃ ' e H ₃
H3	5,0420	5,13	5,12	C1 e C2	H ₁ e H ₂
H3'	5,2352	5,26	5,24	C1 e C2	
OH		2,94	3,48		
C1	63,3751	63,66	63,07	H ₂ , H ₃ ' e H ₃	
C2	138,933	137,34	137,77	H ₁ , H ₃ ' e H ₃	
C3	114,3455	115,07	114,20	H ₁	

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

Tabela 4.2: Ordens dos acoplamentos de $^1\text{H}-^1\text{H}$ detectados nos mapas de contornos COSY, seus respectivos valores e multiplicidade dos sinais do álcool alílico da fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis a 400 MHz.

	H1	H2	H3	H3'	Multiplicidade
H1	–	3J (4,96 Hz)	4J (1,56 Hz)	4J (1,84 Hz)	ddd
H2	3J	–	3J (10,51 Hz)	3J (17,23 Hz)	dtd
H3	4J	3J	–	2J (1,98 Hz)	dtd
H3'	4J	3J	2J	–	dtd

4.2. Fração 2

4.2.1. Elucidação do Metanoato de alila

O espectro de RMN de hidrogênio obtido para a fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis, está apresentado na figura 4.11. Em destaque, estão as expansões dos sinais dos hidrogênios do metanoato de alila.

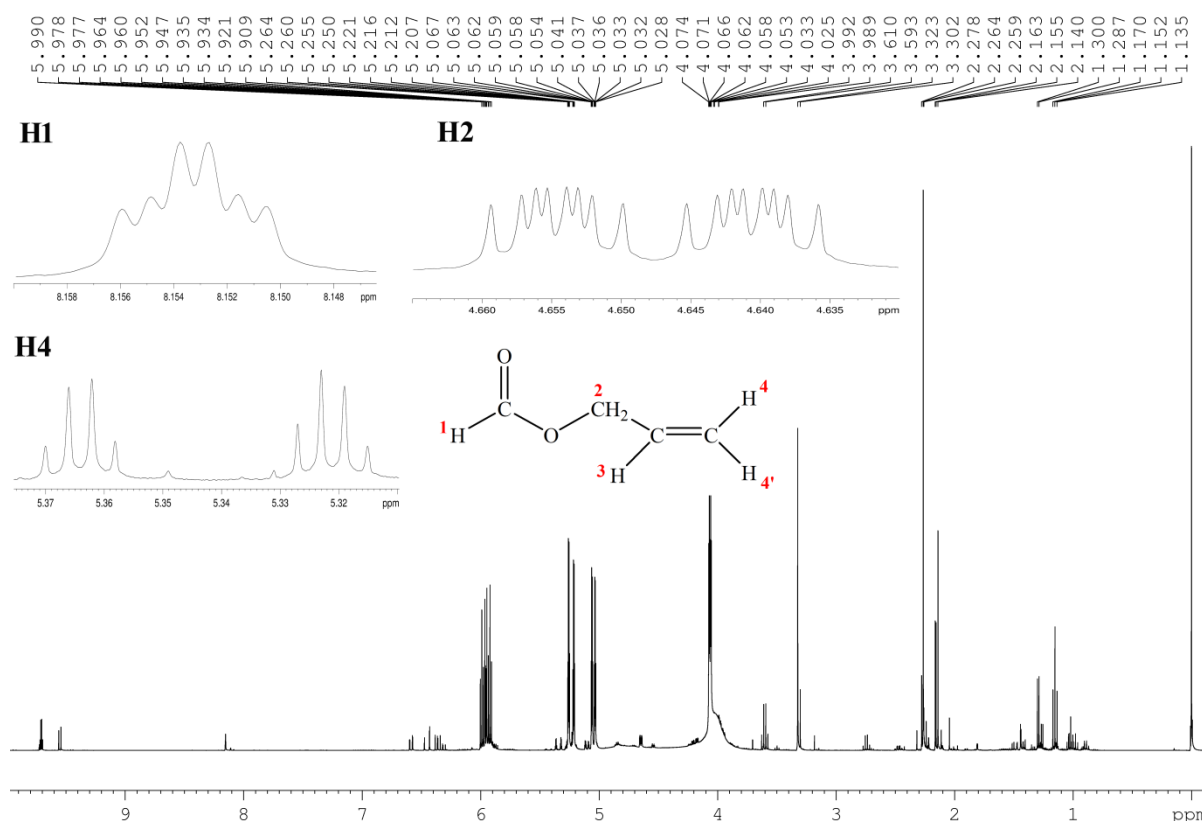


Figura 4.11: Espectro de RMN de ^1H para a fração 2 do destilado do conjunto de produto voláteis (400MHz, 300K, acetona- d_6). Os sinais referentes às ressonâncias do metanoato de alila estão destacados em expansões.

O hidrogênio atribuído como H1 possui deslocamento químico igual a 8,1532 ppm. Analisando o mapa de contornos COSY (Figura 4.12), observa-se que esse núcleo possui um acoplamento da ordem de quatro ligações com um hidrogênio em δ 4,6476 ppm (H2) ($^4J_{\text{H1} \times \text{H2}}$) e outro acoplamento da ordem de seis ligações com um hidrogênio em δ 5,2390 ppm (H4') ($^6J_{\text{H1} \times \text{H4}'}$).

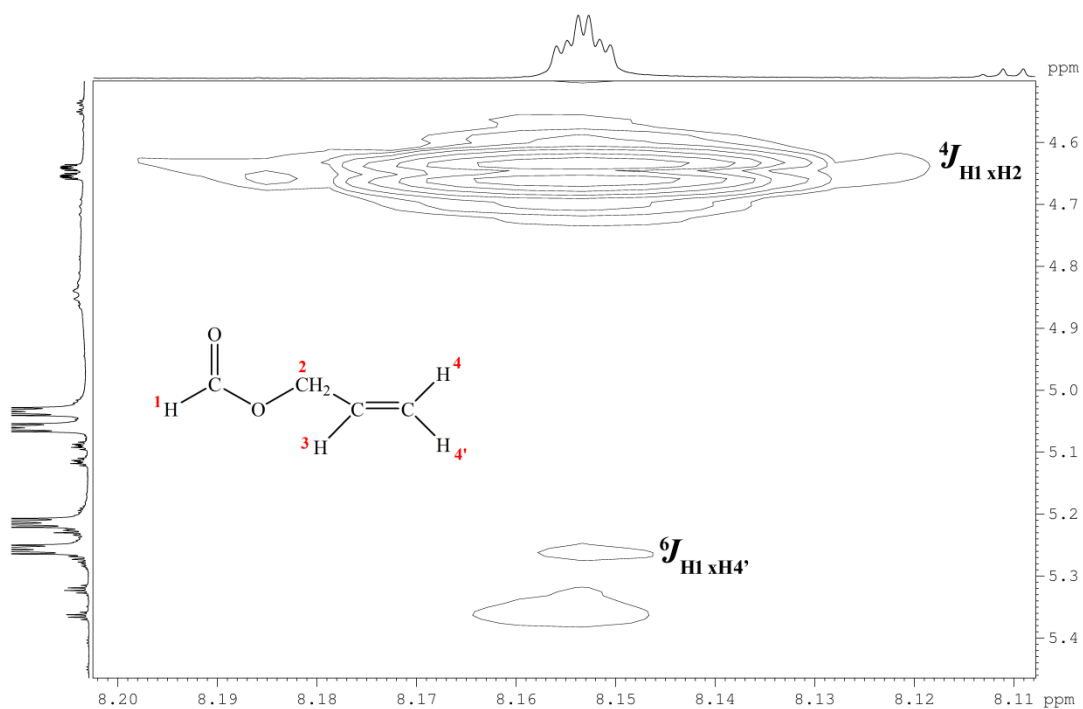


Figura 4.12: Mapa de contornos parcial COSY para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamento entre o H1 x H2 e H1 x H4' do metanoato de alila (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

O sinal do H1 no espectro de RMN de ^1H com processamento convencional (Figura 4.13.A) se apresenta como um simpleto alargado, mas quando se aplica a transformação Lorenz-Gauss, assim como foi feito para o álcool alílico, a resolução do espectro de RMN aumenta, levando ao aparecimento de novos desdobramentos (Figura 4.13.B).

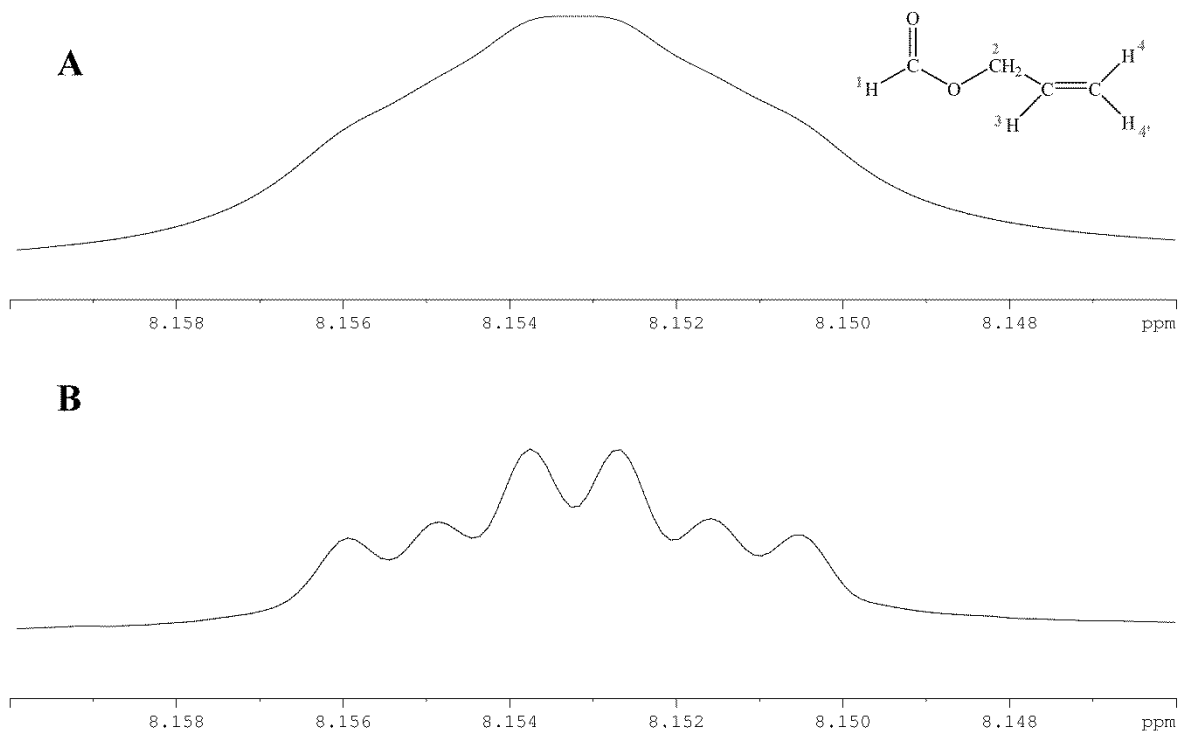


Figura 4.13: Espectro de RMN de ¹H parcial para a fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona-d₆) com expansão do sinal de H1 do metanoato de alila ($\delta = 8,1532$ ppm). (A) espectro empregando o processamento convencional e (B) espectro empregando transformação Lorentz-Gauss.

Analisando a multiplicidade do sinal de H1 por um jogo de chaves (Figura 4.14), são determinados os valores de duas constantes de acoplamento, uma de 0,44 Hz (${}^6J_{\text{H1} \times \text{H4}'}$) e outra de 0,88 Hz (${}^4J_{\text{H1} \times \text{H2}}$), que se repete duas vezes, confirmando o que foi observado pelo mapa de contornos COSY (Figura 4.12, página 48).

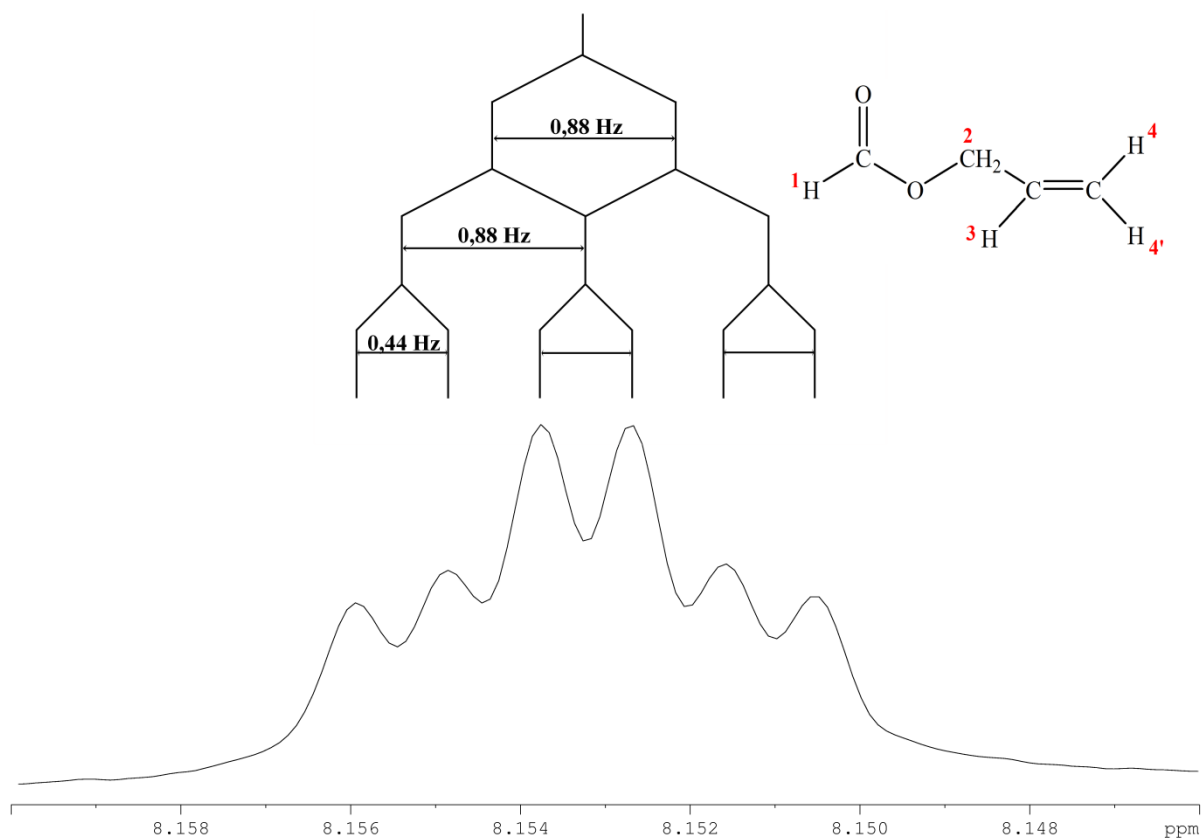


Figura 4.14: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal H1 do metanoato de alila ($\delta = 8,1532$ ppm). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$.

O H1 está correlacionado ao sinal do carbono em δ 162,053 ppm (C1) no mapa de contornos HSQC, região característica de carbonilas de derivados de ácidos, no caso ésteres (Silverstein, 2012), sendo que o mesmo apresenta fase positiva no subspectro de DEPT-135 (Figura 4.15), ou seja, está ligado a somente um hidrogênio.

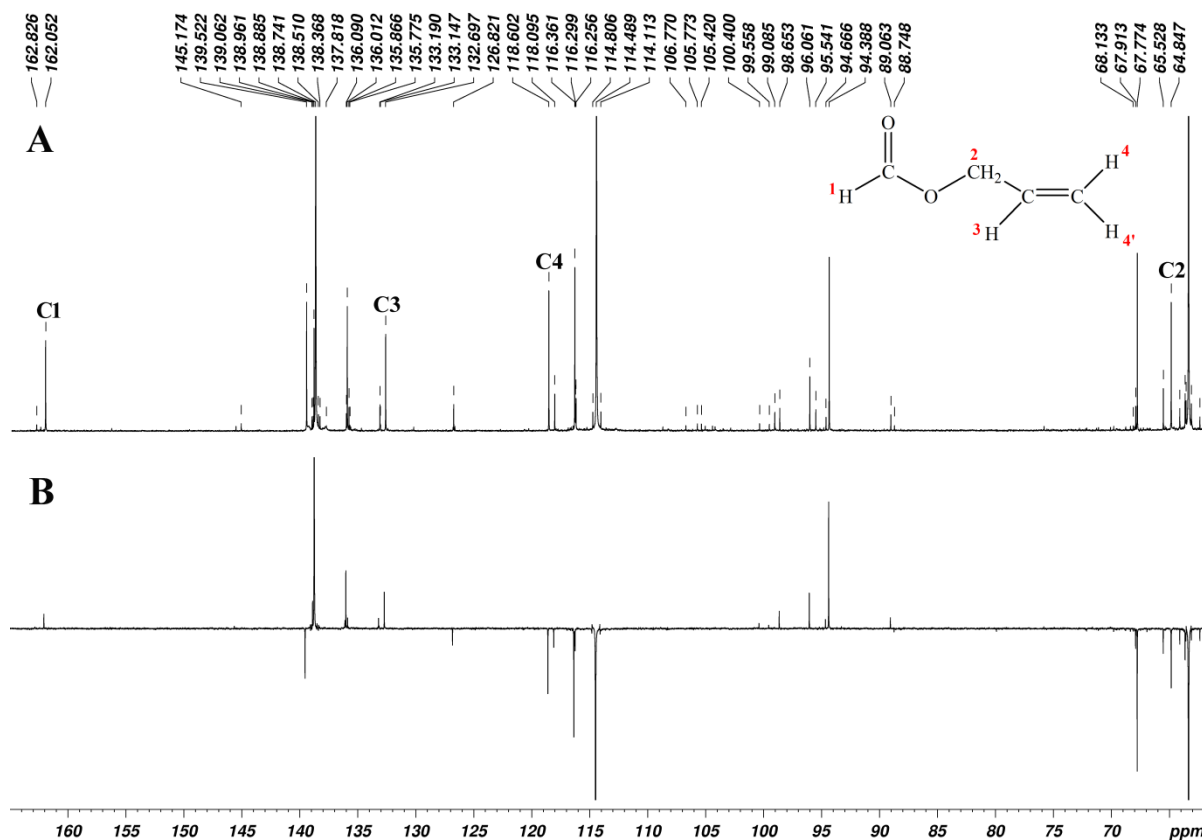


Figura 4.15: (A) Espectro parcial de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 para a fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Sinais das ressonâncias dos núcleos de carbono do metanoato de alila atribuídas em (A), C1 $\delta = 162,053$ ppm, C2 $\delta = 64,847$ ppm, C3 $\delta = 132,698$ ppm e C4 $\delta = 118,602$ ppm.

No mapa de contornos HMBC, o sinal de H1 correlaciona-se com somente com o sinal de um carbono em $\delta = 64,847$ ppm (C2) (Figura 4.16). Pode-se inferir que, o C1 é uma carbonila de éster e que ligados ao C1 estão um hidrogênio (H1) e um grupo alcóxila. O primeiro elemento ligado ao oxigênio do grupo alcóxila é o C2.

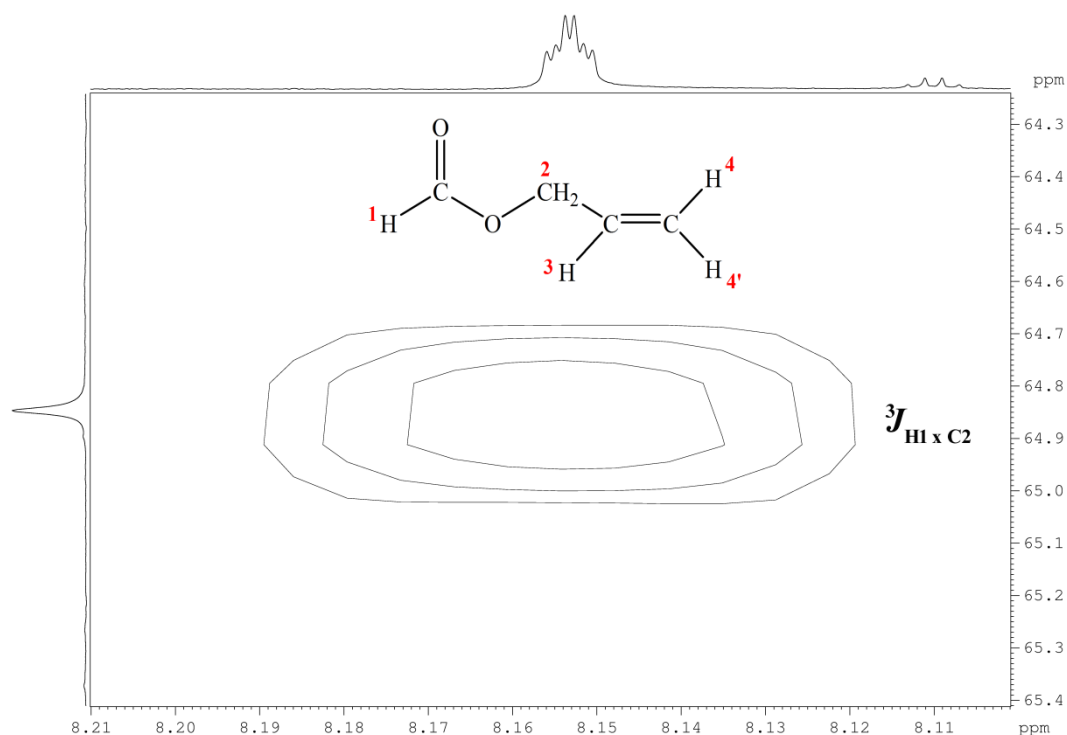


Figura 4.16: Mapa de contornos HMBC parcial para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para o acoplamento entre o H1 e o C2 (${}^3J_{H1 \times C2}$) do metanoato de alila (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

O C2 por sua vez, correlaciona-se com quatro hidrogênios diferentes no mapa de contornos HMBC (Figura 4.17), com deslocamentos químicos iguais a 8,1532 ppm (${}^3J_{H1 \times C2}$), 5,94 ppm (${}^2J_{H3 \times C2}$), 5,3401 ppm (${}^3J_{H4 \times C2}$) e 5,2390 ppm (${}^3J_{H4' \times C2}$).

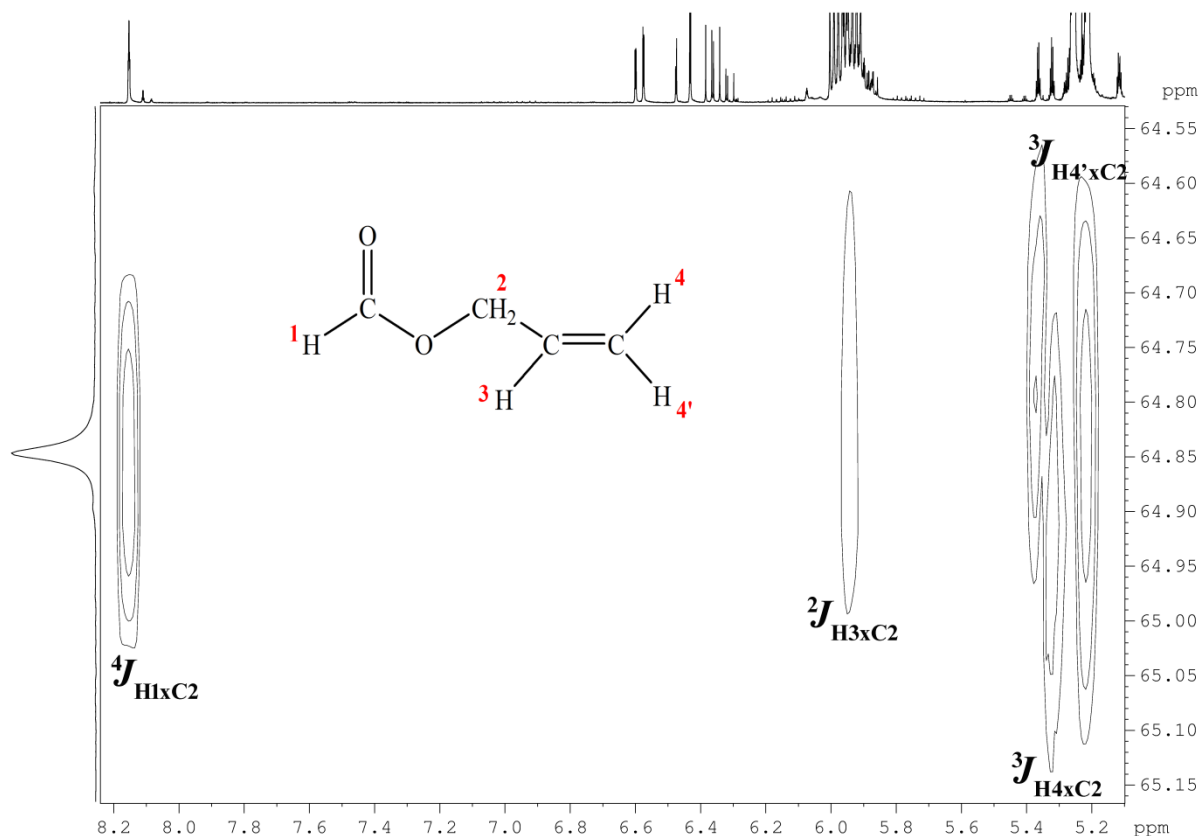


Figura 4.17: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre os hidrogênios e os carbonos do metanoato de alila (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

No subespectro de DEPT-135 (C2, Figura 4.15.B, página 51), o sinal de C2 apresenta fase negativa, indicando que esse carbono está ligado a dois hidrogênios. O deslocamento químico desses hidrogênios em 4,6476 ppm, foi determinado com auxílio do mapa de contornos HSQC (Figura 4.18), no qual se observa claramente a correlação com fase negativa entre o C2 e o H2 (C2 x H2).

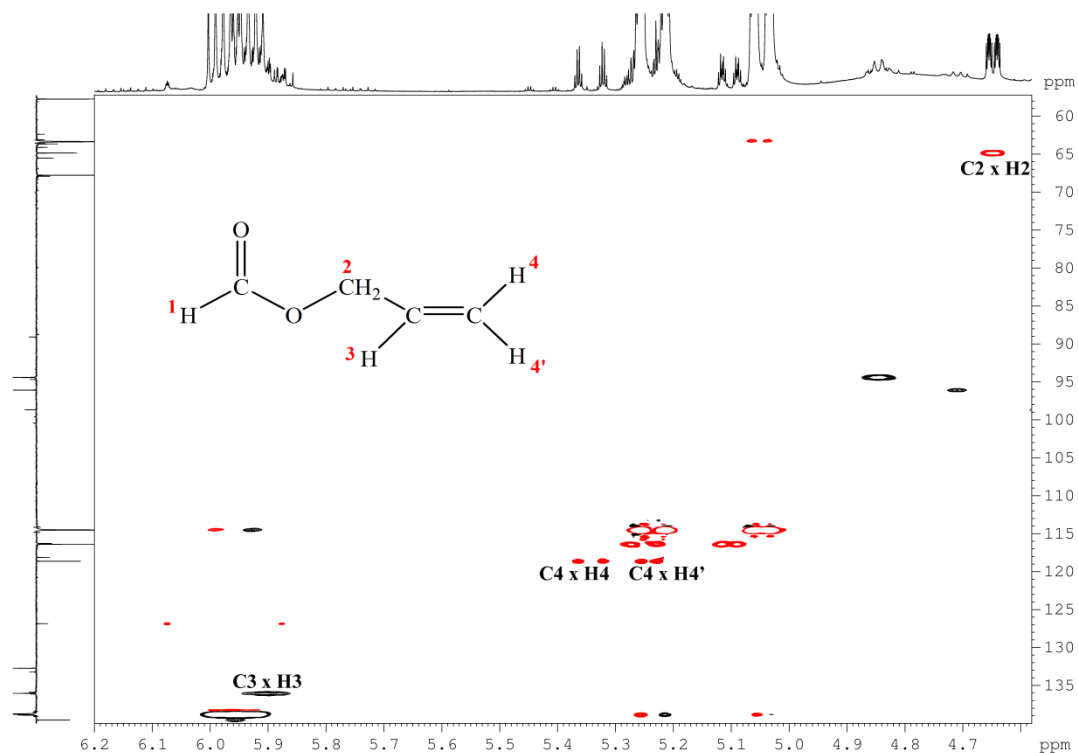


Figura 4.18: Mapa de contornos HSQC parcial para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre os hidrogênios e os carbonos do metanoato de alila (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

O jogo de chaves do sinal do H2 em δ 4,6476 ppm (Figura 4.19) revelou quatro constantes diferentes, 5,63 Hz (acoplamento vicinal, $^3J_{H_2 \times H_3}$), 1,62 Hz ($^4J_{H_2 \times H_4}$), 1,29 Hz ($^4J_{H_2 \times H_4'}$) e 0,88 Hz ($^4J_{H_1 \times H_2}$), nesse caso, tem-se um duplo duplo duplo duplo.

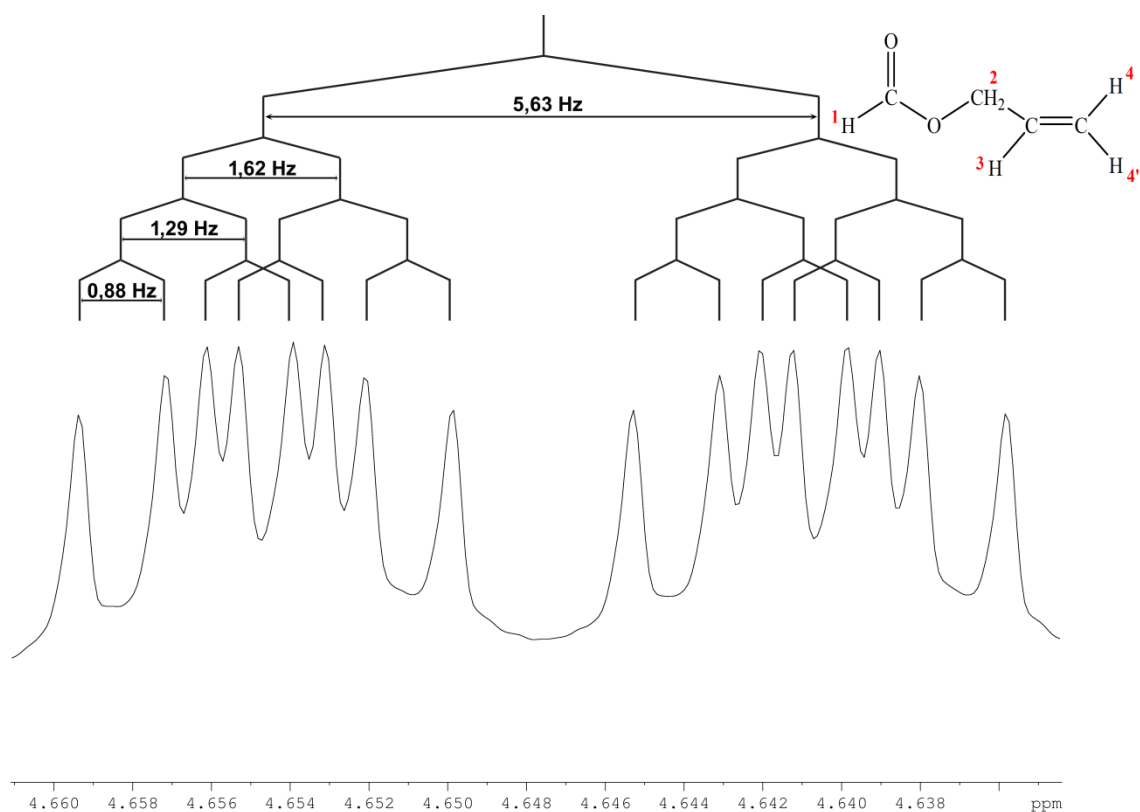


Figura 4.19: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal H2 do metanoato de alila ($\delta = 4,6476$ ppm). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$.

No mapa de contornos COSY do H2 (Figura 4.20), confirmam-se os acoplamentos sugeridos pelo jogo de chaves do respectivo sinal (Figura 4.19), uma vez que o mesmo se acopla com outros quatro hidrogênios em $\delta = 8,1532$ ppm ($^4J_{\text{H1}\times\text{H2}}$), 5,94 ppm ($^3J_{\text{H2}\times\text{H3}}$), 5,3401 ppm ($^4J_{\text{H2}\times\text{H4}}$) e 5,2390 ppm ($^4J_{\text{H2}\times\text{H4}'}$).

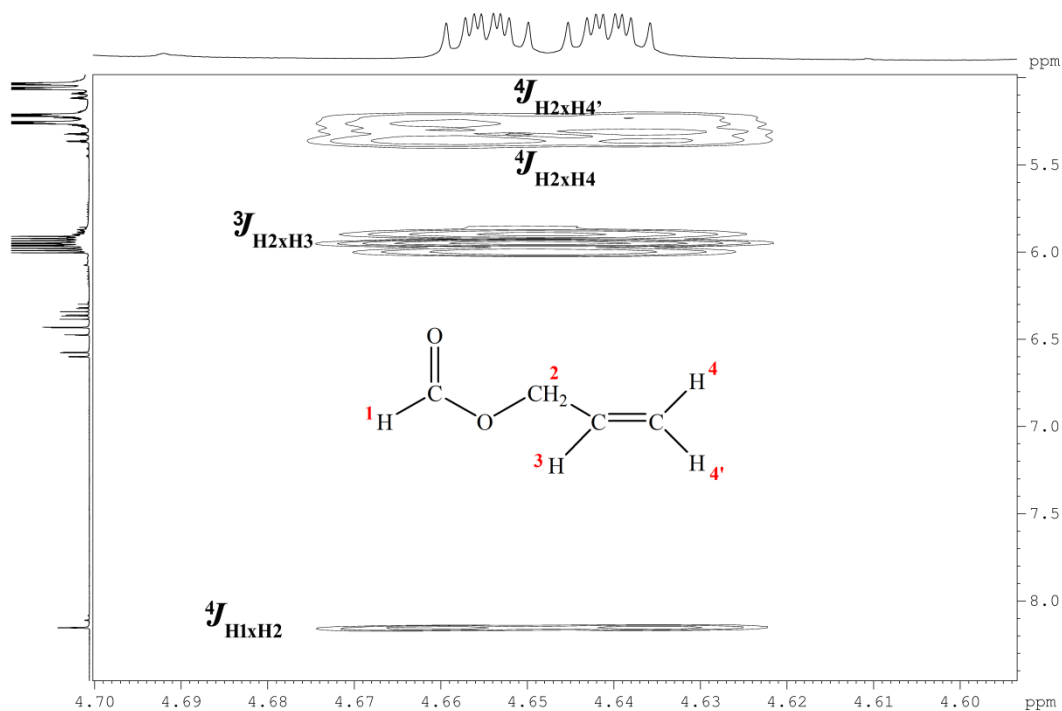


Figura 4.20: Mapa de contornos COSY parcial para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos do H2 com outros hidrogênios do metanoato de alila (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

Um sinal de hidrogênio em ~ 6 ppm (H3) está parcialmente superposto a um sinal intenso de um hidrogênio do álcool alílico, então não foi possível fazer um jogo de chaves do sinal, para se determinarem as respectivas constantes de acoplamento e nem se obter o respectivo valor de δ através do espectro de ^1H . Entretanto, pelo mapa de contorno HSQC (Figura 4.18, página 54), observa-se que existe uma correlação desse sinal com o de um carbono em δ 132,6978 ppm (C3), carbono olefínico, com fase positiva (Figura 4.15.B, página 51), tendo sido o respectivo valor de δ , 5,94 ppm, então obtido pela análise dessa correlação no mapa de contornos HSQC.

Para o sinal de C3, observa-se correlação intensa no mapa de contornos HMBC (Figura 4.21) com o sinal do hidrogênio em δ 4,6476 ppm (H2) e outra menos intensa com o hidrogênio em 5,3401 ppm (H4). Logo, pode-se supor que o carbono C3, encontra-se entre os carbonos C2 e aquele ligado ao hidrogênio em δ 5,3401 (H4).

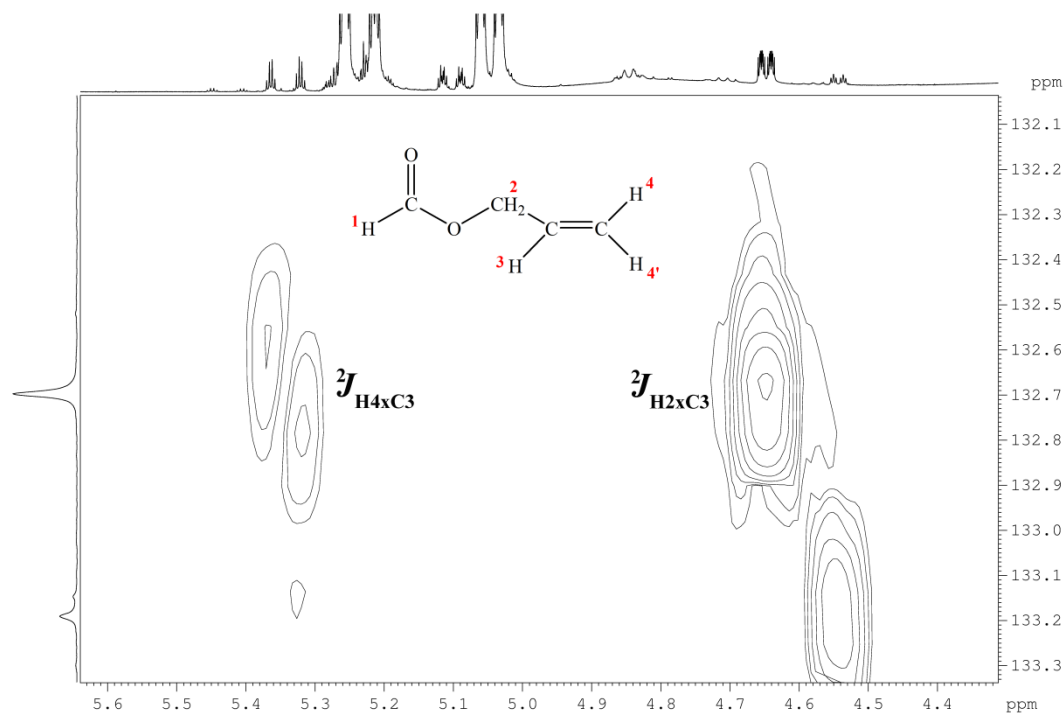


Figura 4.21: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre o C3 e os hidrogênios H2 e H4 do metanoato de alila (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

O sinal do H4 apresenta uma correlação com o sinal do carbono em δ 118,602 ppm (C4) (C4xH4) no mapa de contorno HSQC (Figura 4.18, página 69), porém esse δ de ^{13}C se correlaciona com um outro sinal de hidrogênio em δ 5,2428 (H4') (C4xH4'), ou seja, o C4 é um CH_2 , que possui os dois hidrogênios diastereotópicos. Tal fato é confirmado pelo subspectro de DEPT-135, visto que o C4 apresenta fase negativa no mesmo (Figura 4.15.B, página 66).

Pelo jogo de chaves do sinal do H4 (Figura 4.22) foi possível se determinarem os valores de duas constantes diferentes, uma referente ao acoplamento *trans*, 17,23 Hz ($^3J_{\text{H}_3\text{xH}_4}$), e outra de 1,62 Hz (três vezes). Essa última constante se refere ao acoplamento entre os hidrogênios H2 e H4, mas para representar esse acoplamento, o valor da constante deveria aparecer somente duas vezes, o que não foi observado, logo se pode inferir que a constante de acoplamento entre os hidrogênios diastereotópicos H4' e H4 ($^2J_{\text{H}_4\text{xH}_4'}$) é igual a constante de acoplamento $^4J_{\text{H}_2\text{xH}_4'}$, ou seja, 1,62 Hz.

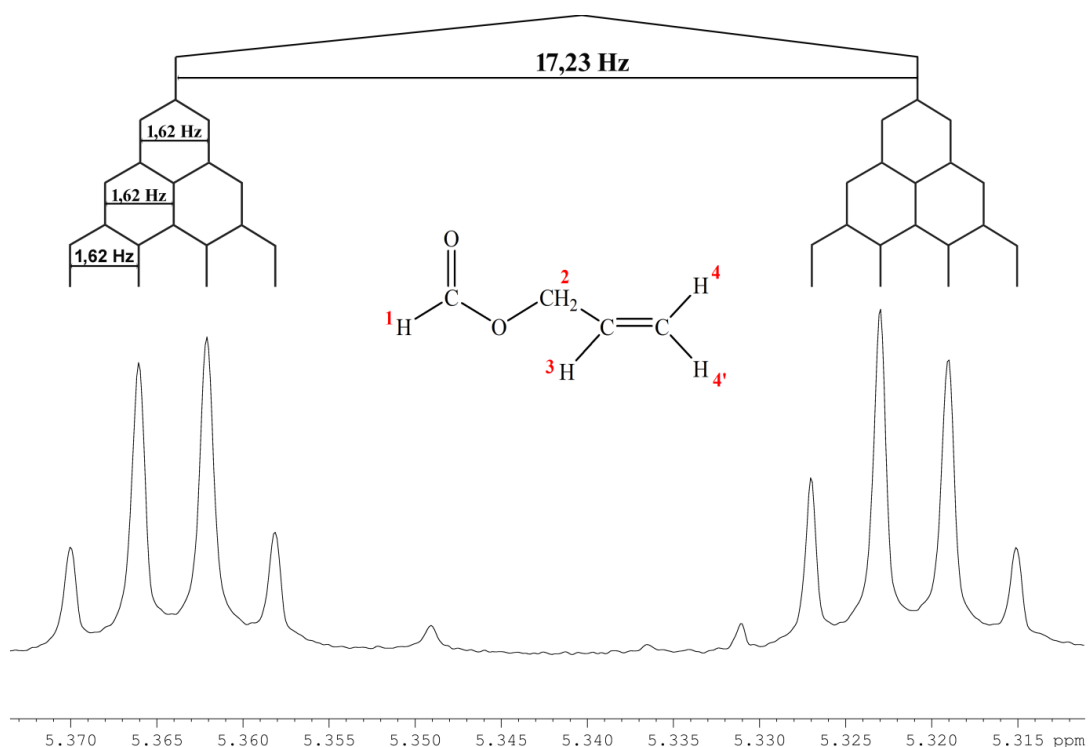


Figura 4.22: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal H4 do metanoato de alila ($\delta = 5,3401$ ppm). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$.

O sinal referente ao H4' está superposto a outro sinal do álcool alílico, sendo assim, o valor de seu deslocamento químico ($\delta = 5,24$ ppm) foi determinado pelo mapa de contornos HSQC (Figura 4.18, página 54). No entanto, não foi possível determinar a multiplicidade do sinal, valores de constantes de acoplamentos, nem mesmo observar os acoplamentos do H4' com outros hidrogênios pelo mapa de contornos COSY.

Com todas as informações discutidas anteriormente e os dados registrados nas Tabelas 4.3 e 4.4, pode-se elucidar a estrutura do metanoato de alia (Figura 4.23).

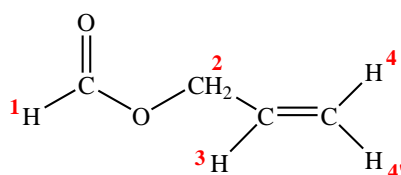


Figura 4.23: Fórmula estrutural do metanoato de alia.

Tabela 4.3 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o formato de alila nos espectros de RMN da fração 2.

	$\delta_{\text{experimental}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^1$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	8,1532	7,99	C2	H2
H2	4,6476	4,54	C1, C3 e C4	H1, H3 e H4
H3	5,94 ²	6,47	C2	H2
H4	5,3401	5,13	C2 e C3	H2
H4'	5,24 ²	5,14	C2	H2
C1	162,0527	160,80	H2	
C2	64,8474	64,30	H1, H3 e H4'	
C3	132,6978	132,30	H2 e H4	
C4	118,6022	122,89	H2	

1 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

2 – Valores de deslocamento químico determinado pelo mapa de contornos HSQC

Tabela 4.4: Ordens dos acoplamentos de $^1\text{H}-^1\text{H}$ evidenciados nos mapas de contornos COSY e seus respectivos valores. Multiplicidade dos sinais do álcool alílico da fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis a 400 MHz.

	H1	H2	H3	H4	H4'	Multiplicidade
H1	-	4J (0,88 Hz)	5J (0,42 Hz)	-	-	td
H2	4J (0,88 Hz)	-	3J (5,63 Hz)	4J (1,62 Hz)	4J (1,29 Hz)	dddd
H3	5J (0,42 Hz)	3J (5,63 Hz)	-	3J (17,23 Hz)	-	-
H4	-	4J (1,62 Hz)	3J (17,23 Hz)*	-	2J (1,62 Hz)	qd
H4'	-	4J (1,29 Hz)	-	2J (1,62 Hz)	-	-

Com os dados obtidos pelos experimentos 1D e 2D de RMN foi possível elucidar as estruturas de dezoito substância, e essas estão apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Substâncias elucidadas na fração 2 do destilado do produto volátil.

Substâncias	Substâncias
metanol	butan-2,3-diona
etanol	hexan-3,4-diona
propan-1-ol	3- metilbut-3-en-2-ona
álcool alílico	acetaldeído
(aliloxi)etanol	acroleína
metanoato de metila	propanal
acetato de alila	formato de alila
propanona	ácido acético
butanona	dietiléter

4.3. Fração 3

Foram também realizados experimentos de RMN de ^1H , ^{13}C , DEPT-135, COSY, HSQC e HMBC para a Fração 3. Após a interpretação de todos os espectros, foram elucidadas as estruturas de treze substâncias (Anexo A.3, página 123). Os espectros dessa fração apresentavam menos sinais, quando comparados aos espectros das frações anteriores.

Todas as substâncias encontradas na fração 3 estão apresentadas na tabela 4.6.

Tabela 4.6: Substâncias da Fração 3 elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.

Substâncias	Substâncias
metanol	butan-2,3-diona
etanol	Hexan-3,4-diona
propan-1-ol	3- metilbut-3-em-2-ona
álcool alílico	acetaldeído
3-(aliloxi)etanol	acroleína
acetato de alila	formato de alila
ácido acético	

4.4. Fração 4

Para a fração 4, conforme descrito para todas as frações anteriores, foram adquiridos experimentos 1D e 2D de RMN e as substâncias com as estruturas elucidadas estão apresentadas na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Substâncias da Fração 4 elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.

Substâncias	Substâncias
metanol	metanoato de alila
etanol	ácido acético
álcool alílico	3- (aliloxi)propanol
butan-2,3-diona	(etilenodioxo)dimetanol
acroleína	2- furaldeído
2- furilmetilcetona	

4.5. Fração 5

4.5.1. Elucidação do 2-furilmetilcetona

Para a elucidação estrutural da 2-furilmetilcetona, partiu-se do carbono em deslocamento químico 189,353 ppm (C6). Esse carbono não apresenta sinal no subespectro de DEPT-135 (Figura 4.24.B, C6), sendo característico de carbono não hidrogenado, o que, em conjunto com valor de δ , é coerente com a carbonila conjugada de uma cetona (SILVERSTEIN, 2012).

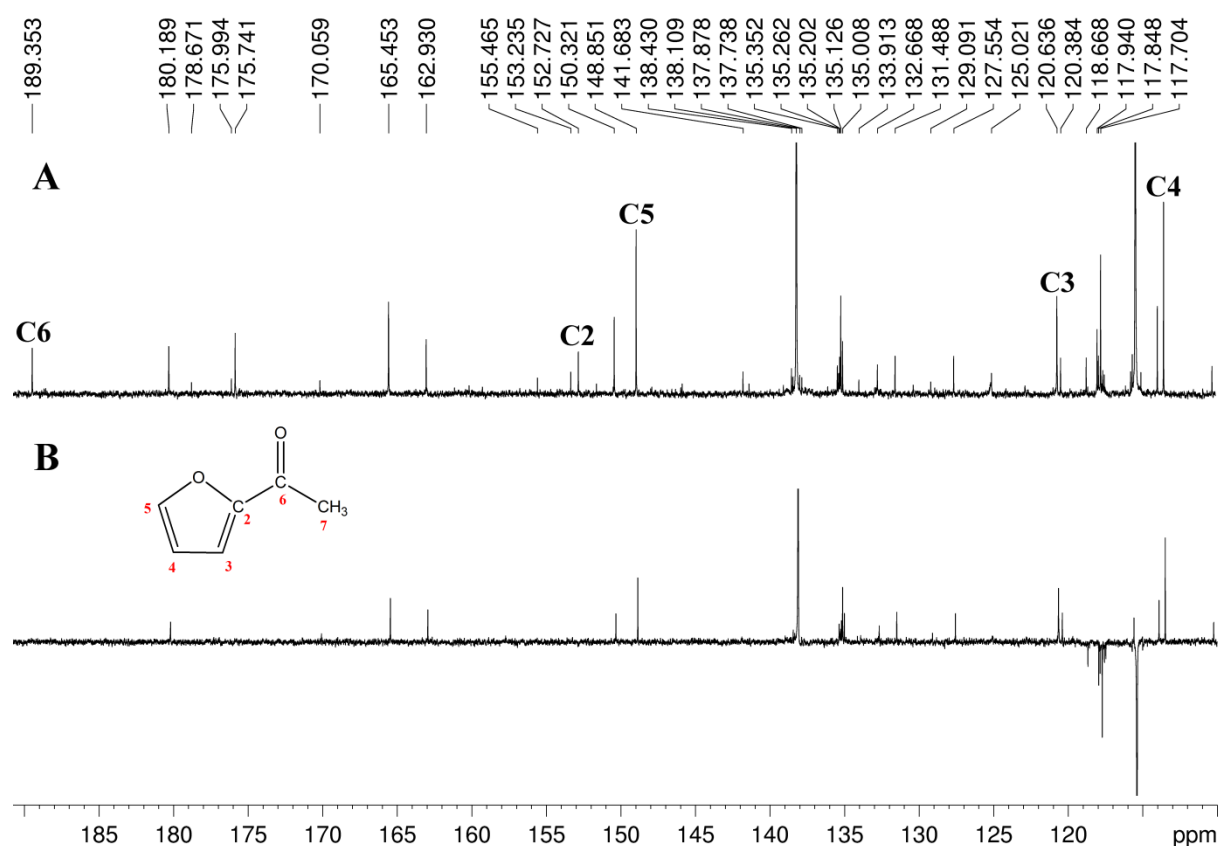


Figura 4.24: (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 parciais para a fração 5 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Sinais das ressonâncias do 2-Furil Metil Cetona atribuídas em (A): C2 $\delta= 152,727$ ppm, C3 $\delta= 120,636$ ppm, C4 $\delta= 113,482$ ppm, C5 $\delta= 148,851$ ppm e C6 $\delta= 189,359$ ppm.

Para determinar a vizinhança da carbonila de cetona (C6), foi realizada uma análise no mapa de contornos HMBC, observando-se que tal sinal apresenta

somente uma correlação com um hidrogênio em deslocamento químico 2,5104 ppm (Figura 4.25), provavelmente um hidrogênio de metila (H7), pois trata-se de um simpleto.

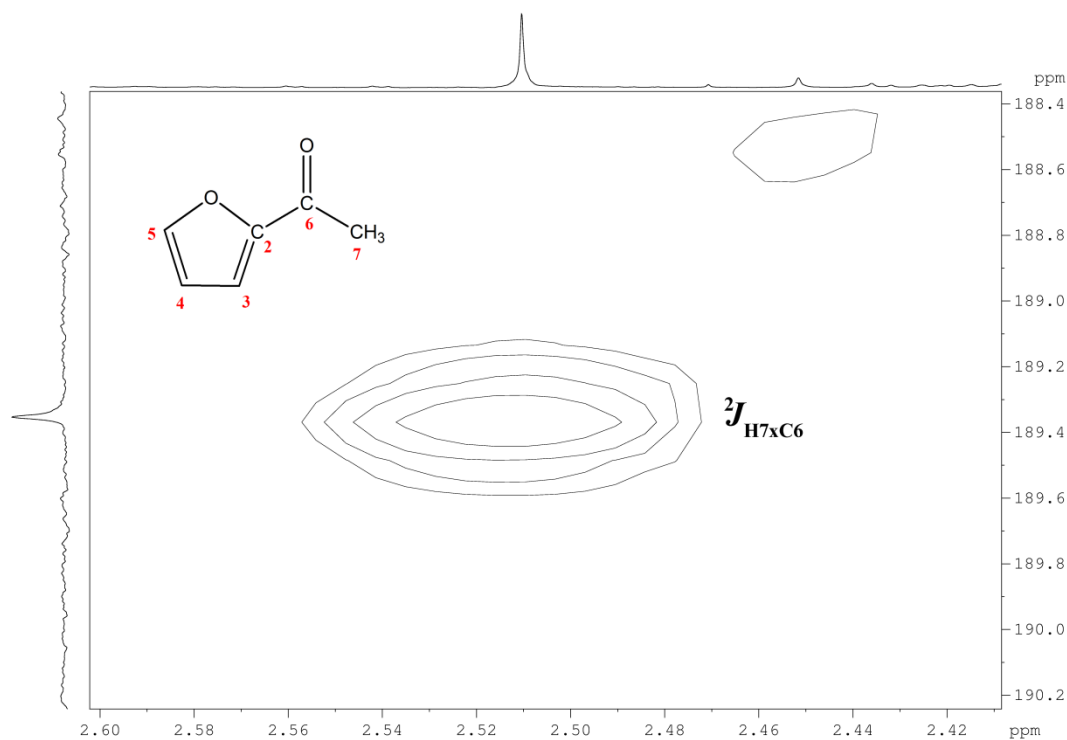


Figura 4.25: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre o carbono da carbonila (C6) e o H7 do 2-furilmetilcetona (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

Como o carbono da carbonila não possui H a ele diretamente ligado, e correlaciona-se com somente um hidrogênio de metila no mapa de contornos HMBC, pode-se supor que ele esteja entre uma metila e um carbono não hidrogenado (C2).

Analisando o mapa de contornos HMBC na frequência de ressonância do H7 ($\delta = 2,5104$ ppm), observa-se que esse apresenta correlações com dois sinais de carbonos, o carbonílico (C6) e outro em $\delta 152,7269$ ppm (C2) (Figura 4.26).

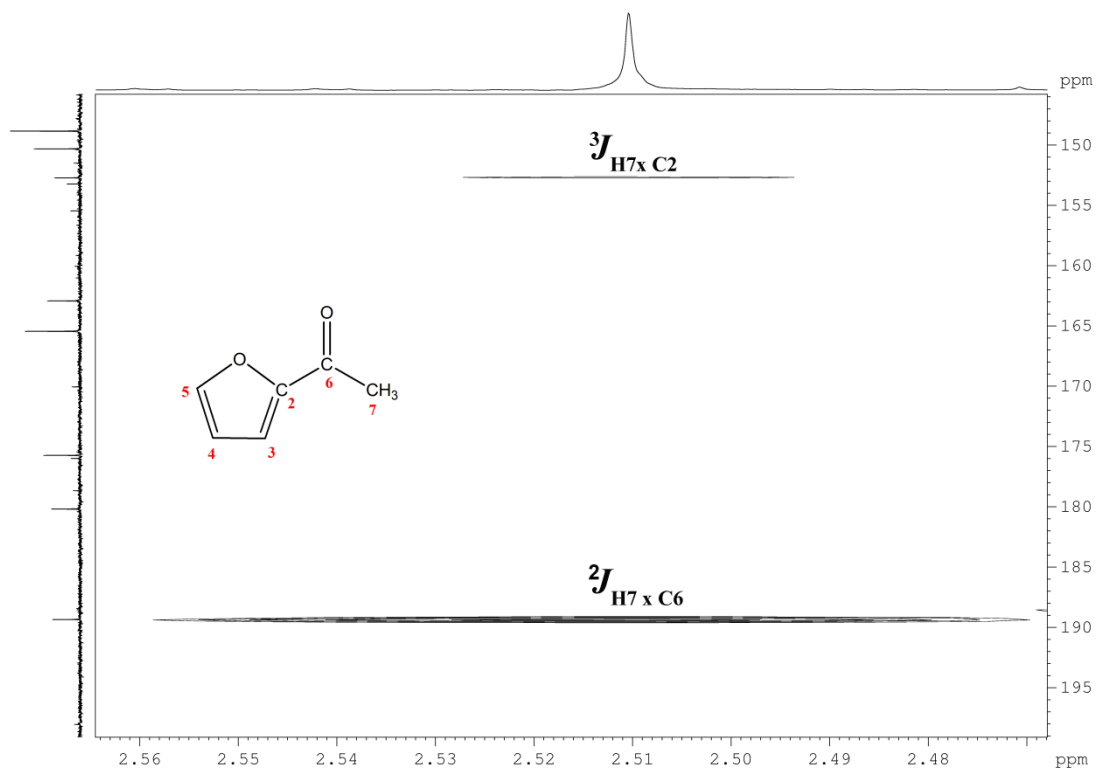


Figura 4.26: Mapa de contornos HMBC parcial para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre o H7 e os carbonos C6 e C2 da 2-furilmetilcetona (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

O C2 é um carbono não hidrogenado, pois não apresenta sinal do subespectro de DEPT-135 (Figura 4.24.B, página 62), o que corrobora os resultados obtidos anteriormente.

O mapa de contornos HMBC revela que C2 acopla com quatro átomos de hidrogênio não equivalentes (Figura 4.27). Um primeiro acoplamento é entre o C2 e o H7 e os outros são com hidrogênios em deslocamentos químicos 7,8613 ppm, 7,474 ppm e 6,7258 ppm.

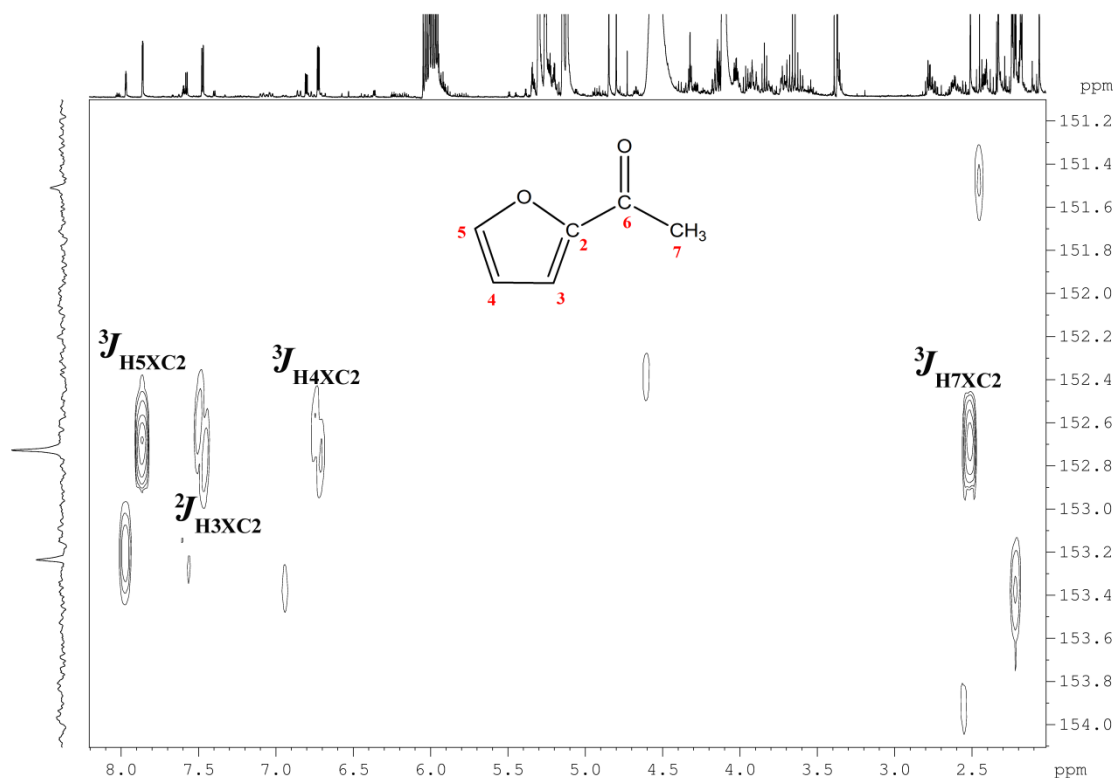


Figura 4.27: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre o C2 e os hidrogênios H3, H4, H5 e H7 da 2-furilmetilcetona (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

No mapa de contornos COSY (Figura 4.28), observa-se que o hidrogênio com ressonância 7,8613 ppm (H5) acopla a outros dois núcleos de hidrogênio, sendo uma correlação mais intensa com o sinal de hidrogênio em δ 6,7258 ppm (H4) ($^3J_{\text{H4xH5}}$) e uma mais fraca com o sinal em δ 7,474 ppm (H3) ($^4J_{\text{H4xH5}}$).

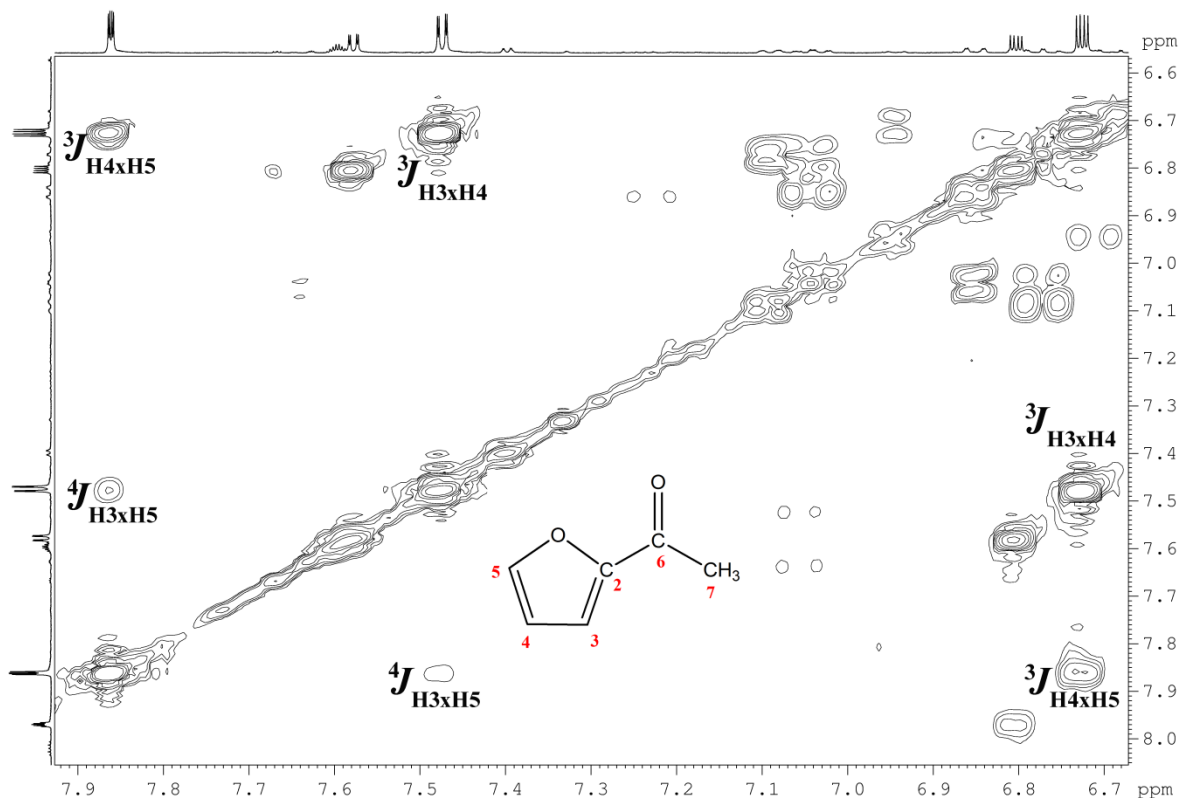


Figura 4.28: Mapa de contornos COSY parcial para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre os hidrogênios H3, H4 e H5 da 2-furilmetilcetona (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

Esses acoplamentos são confirmados pelo jogo de chaves do sinal do H5 (Figura 4.29), que mostrou existirem duas constantes de acoplamento, uma de 1,73 Hz e outra de 0,74 Hz. Provavelmente a constante de 1,73 Hz é devida ao acoplamento entre H4 e H5 ($^3J_{H4xH5}$), e a outra constante se refere ao acoplamento entre H3 e H5 ($^4J_{H3xH5}$).

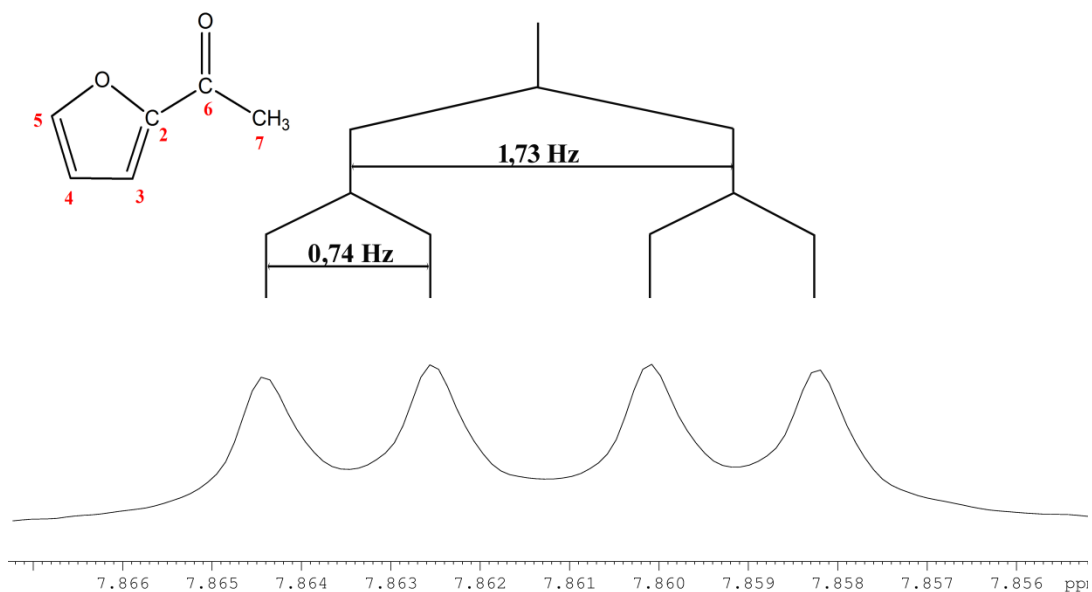


Figura 4.29: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 5 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal do H5 da 2-furilmetilcetona (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

O sinal de H5 correlaciona com um sinal de carbono em δ 148,8509 ppm (C5) no mapa de contornos HSQC (Figura 4.30) e esse apresenta uma fase positiva no subespectro de DEPT-135 (Figura 4.24.B, página 62).

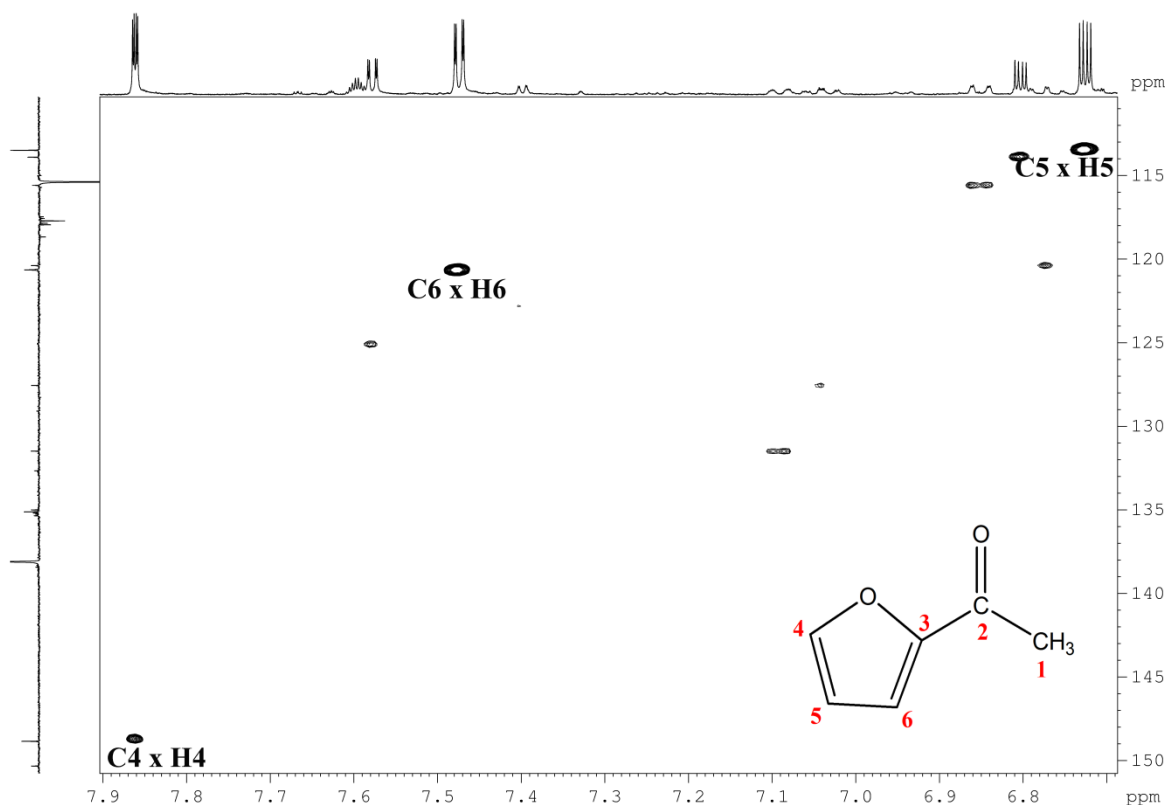


Figura 4.30: Mapa de contornos HSQC parcial para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre os hidrogênios H3, H4 e H5 e os carbonos C3, C4 e C5 da 2-furilmetilcetona (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

É possível observar pelo mapa de contorno COSY (Figura 4.28, página 66), que hidrogênio em δ 6,7258 ppm (H4), acopla com outros dois hidrogênios, o H5 ($^3J_{H4xH5}$) e o outro em δ 7,474 ppm (H3 – $^3J_{H3xH4}$). As constantes de acoplamento são representadas no jogo de chaves do sinal de H4 (Figura 4.31), sendo os respectivos valores 1,73 Hz e 3,63 Hz.

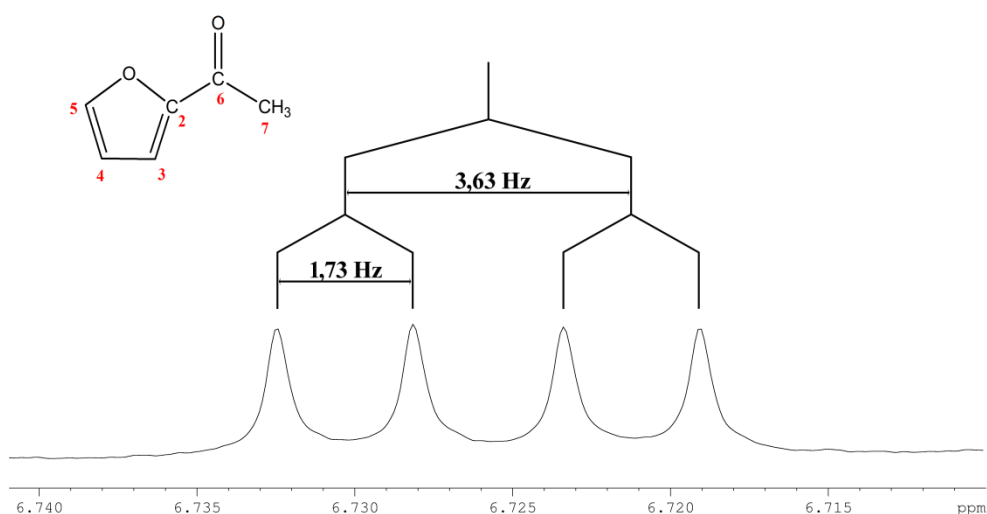


Figura 4.31: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 5 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal H4 da 2-furilmetilcetona ($\delta = 6,7258$ ppm). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$.

O H4 está ligado a um carbono (C4) com δ igual a 113,482 ppm (correlação no mapa de contorno HSQC – Figura 4.30, página 68), sendo que essa ressonância de ^{13}C apresenta fase positiva no subspectro de DEPT-135 (Figura 4.24.B, página 62).

O último hidrogênio encontrado nas análises descritas anteriormente, o H3, acopla-se com os hidrogênios H5 ($^4J_{\text{H3xH5}}$) e H4 ($^3J_{\text{H4xH5}}$), segundo correlações observadas no mapa de contornos COSY (Figura 4.28, página 66) e os valores das constantes foram determinados pelo jogo de chaves do sinal de H3 (Figura 4.32), sendo esses valores iguais a 0,74 Hz e 3,63 Hz, confirmando o que foi proposto anteriormente, *i.e.*, a constante de 3,63 Hz é correspondente ao acoplamento $^3J_{\text{H3xH4}}$ e a constante de 0,74 Hz é devida ao acoplamento $^4J_{\text{H3xH5}}$.

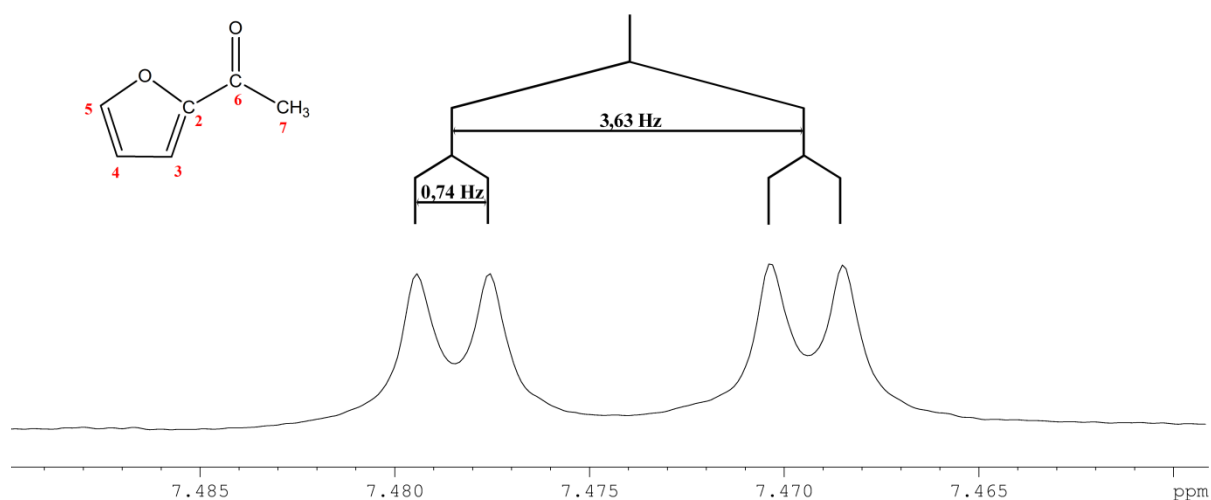


Figura 4.32: Espectro de RMN de ^1H parcial para a fração 5 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Jogo de chaves representando o desdobramento do sinal de H3 da 2-furilmetilcetona ($\delta=7,4740$ ppm). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$.

O sinal de H3 ($\delta=7,4740$ ppm) se correlaciona com o sinal de carbono em δ 120,6357 ppm (C3) no mapa de contorno HSQC (Figura 4.30, página 68), sendo que a ressonância desse carbono apresenta fase positiva no subespectro de DEPT-135 (Figura 4.24.B, página 62).

Todos os dados registrados nas Tabelas 4.8 e 4.9, e o que foi anteriormente discutido, foram essenciais para a elucidação do 2-furilmetilcetona.

Tabela 4.8 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para a 2-furil metil cetona nos espectros de RMN da Fração 5.

	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}}^1 / \text{ppm}$	$\delta_{\text{simulado}}^2 / \text{ppm}$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	2,5104	2,48	2,49	C2 e C3	-
H4	7,8613	7,19	7,03	C3, C4 e C5	H5 e H6
H5	6,7258	6,53	6,44	C3, C4 e C6	H4
H6	7,474	7,59	7,45	C3, C4 e C5	H4 e H5
C1	29,9605	25,97	25,90	-	-
C2	189,3591	186,61	186,40	H1	-
C3	152,7269	152,92	153,20	H1, H4, H5 e H6	-
C4	148,8509	117,09	117,40	H4, H5 e H6	-
C5	113,482	112,21	112,40	H4 e H6	-
C6	120,6357	146,35	146,80	H4 e H5	-

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

Tabela 4.9 - Ordens dos acoplamentos de $^1\text{H}-^1\text{H}$ detectados nos mapas de contornos COSY e seus respectivos valores. Multiplicidade dos sinais 2-furil metil cetona da fração 5 do destilado do conjunto de produtos voláteis a 400 MHz.

	H1	H4	H5	H6	Multiplicidade
H1	-	-	-	-	-
H4	-	-	$^3J(1,73 \text{ Hz})$	$^4J(0,74 \text{ Hz})$	-
H5	-	$^3J(1,73 \text{ Hz})$	-	$^3J(3,63 \text{ Hz})$	-
H6	-	$^4J(0,74 \text{ Hz})$	$^3J(3,63 \text{ Hz})$	-	-

Na fração 5, ainda foram elucidadas as estruturas de outras dez substâncias, e essas estão listadas na Tabela 4.10.

Tabela 4.10 – Substâncias da Fração 5 elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.

Substâncias	Substâncias
metanol	ácido fórmico
etanol	ácido acético
álcool alílico	3- hidroxibutan-2-ona
Butan-2,3-diona	2- furaldeído
2- furilmetilcetona	3- (aliloxi)etanol

4.6. Fração 6

4.6.1. Elucidação da estrutura do *o*-cresol

Para que fosse possível a elucidação da estrutura do *o*-cresol, iniciou-se a análise pela ressonância do carbono em deslocamento químico igual a 155,336 ppm (C1). Esse carbono não apresenta sinal no subespectro de DEPT-135 (Figura 4.32, C1), sendo característico de um carbono não hidrogenado.

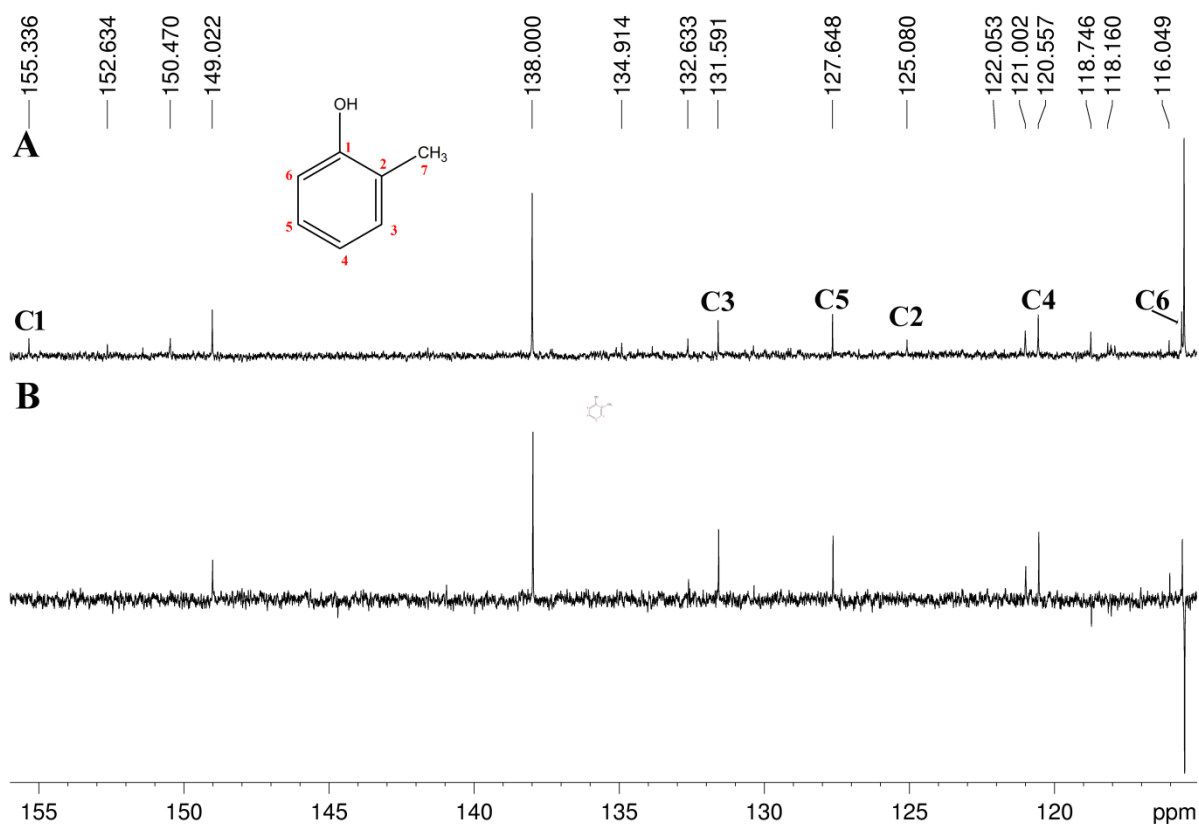


Figura 4.33: (A) Espectro de RMN parcial de ¹³C e (B) subespectro de DEPT-135 para a fração 6 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona-*d*₆). Sinais das ressonâncias do *o*-cresol atribuídos em (A): C1 δ = 155,336 ppm, C2 δ = 125,080 ppm, C3 δ = 131,591 ppm, C4 δ = 120,557 ppm, C5 δ = 127,648 ppm e C6 δ = 115,610 ppm.

No mapa de contornos HMBC (Figura 4.34) observou-se que C1 correlacionava com cinco hidrogênios não equivalentes em deslocamentos químicos 2,1841 ppm (H7), 6,7947 ppm (H4), 6,8535 ppm (H6), 7,0618 ppm (H5) e 7,11 ppm

(H3), sendo que as correlações com os hidrogênios H3 e H5 ficaram sobrepostas, assim como as correlações com H4 e H6, pois os deslocamentos químicos desses hidrogênios são próximos.

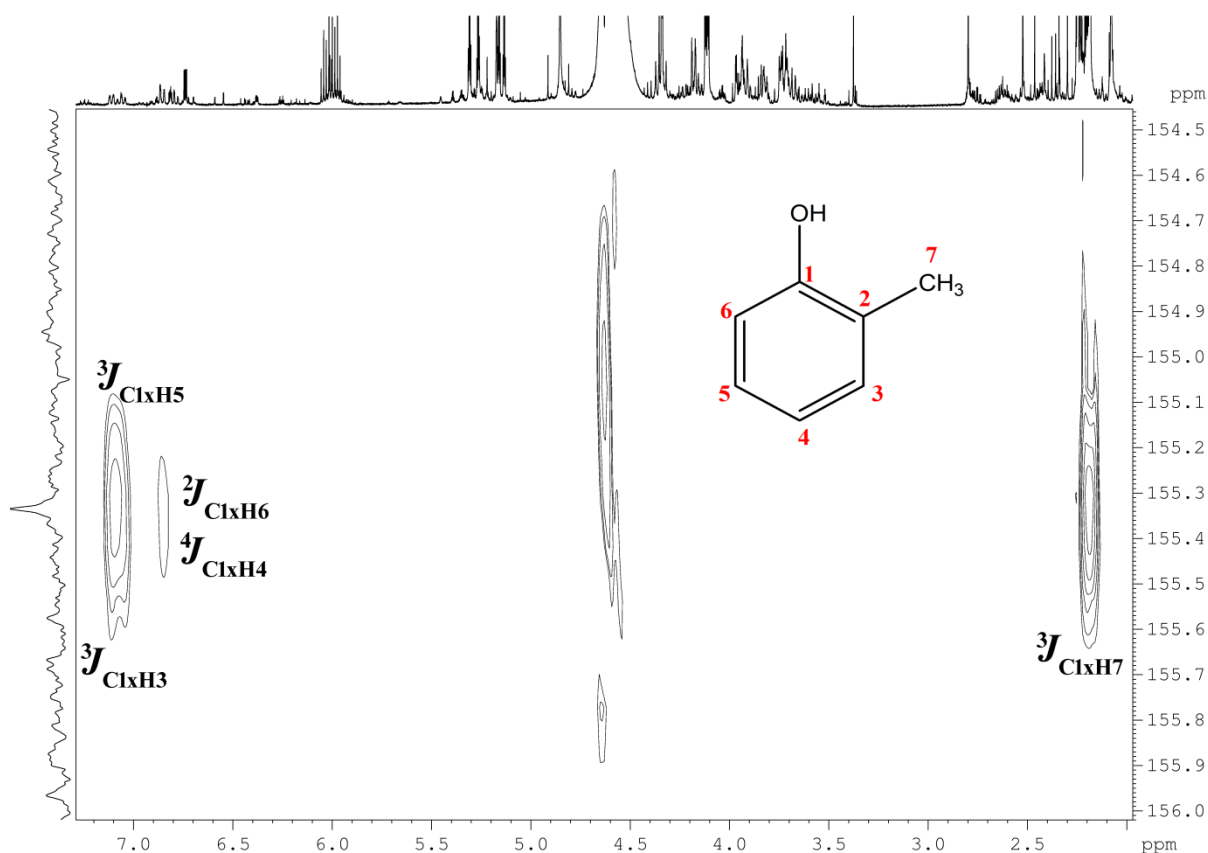


Figura 4.34: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre o C1 e os hidrogênios H3, H4, H5, H6 e H7 do *o*-cresol (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

O hidrogênio em $\delta = 2,1841$ ppm (H7) se correlaciona com três diferentes carbonos (Figura 4.35) em deslocamentos químicos 125,080 ppm (1 - maior intensidade), 131,591 ppm (2 - média intensidade) e 155,336 ppm (3 - menor intensidade) no mapa de contornos HMBC.

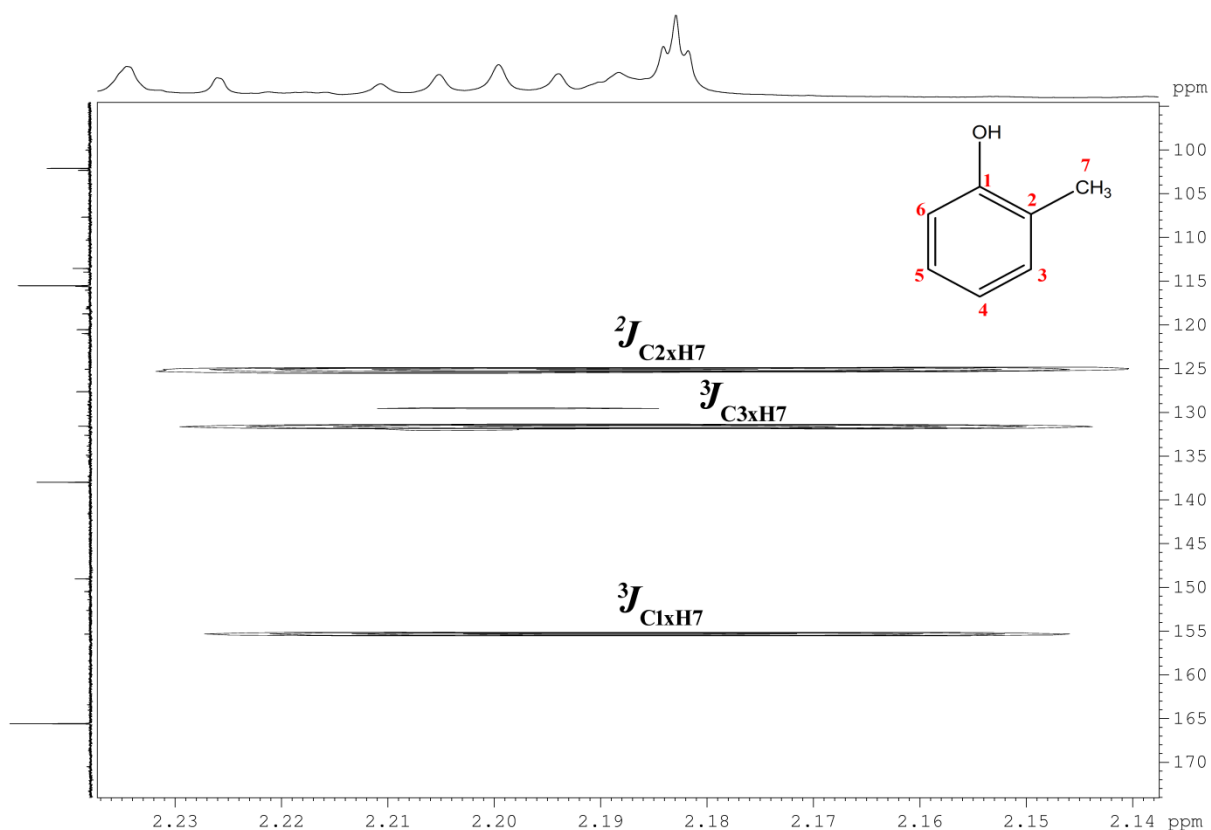


Figura 4.35: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre o H7 e os carbonos C1, C2 e C3 do *o*-cresol (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

A ressonância de ^{13}C que apresenta uma correlação com maior intensidade com H7 é a em δ 125,080 ppm (C2). Esse carbono é não hidrogenado, pois não apresenta sinal no subspectro de DEPT-135 (Figura 4.33.B, página 72).

Pode-se inferir pelo mapa de contornos HMBC (Figura 4.36), que C2 acopla com três hidrogênios, H4, H6 e H7 ($^3J_{\text{C2xH4}}$, $^3J_{\text{C2xH6}}$ e $^2J_{\text{C2xH7}}$), mas como os deslocamentos químicos de H4 ($\delta = 6,7947$ ppm) e H6 ($\delta = 6,8535$ ppm) são próximos, as correlações se superpuseram parcialmente, dando origem a uma correlação distorcida.

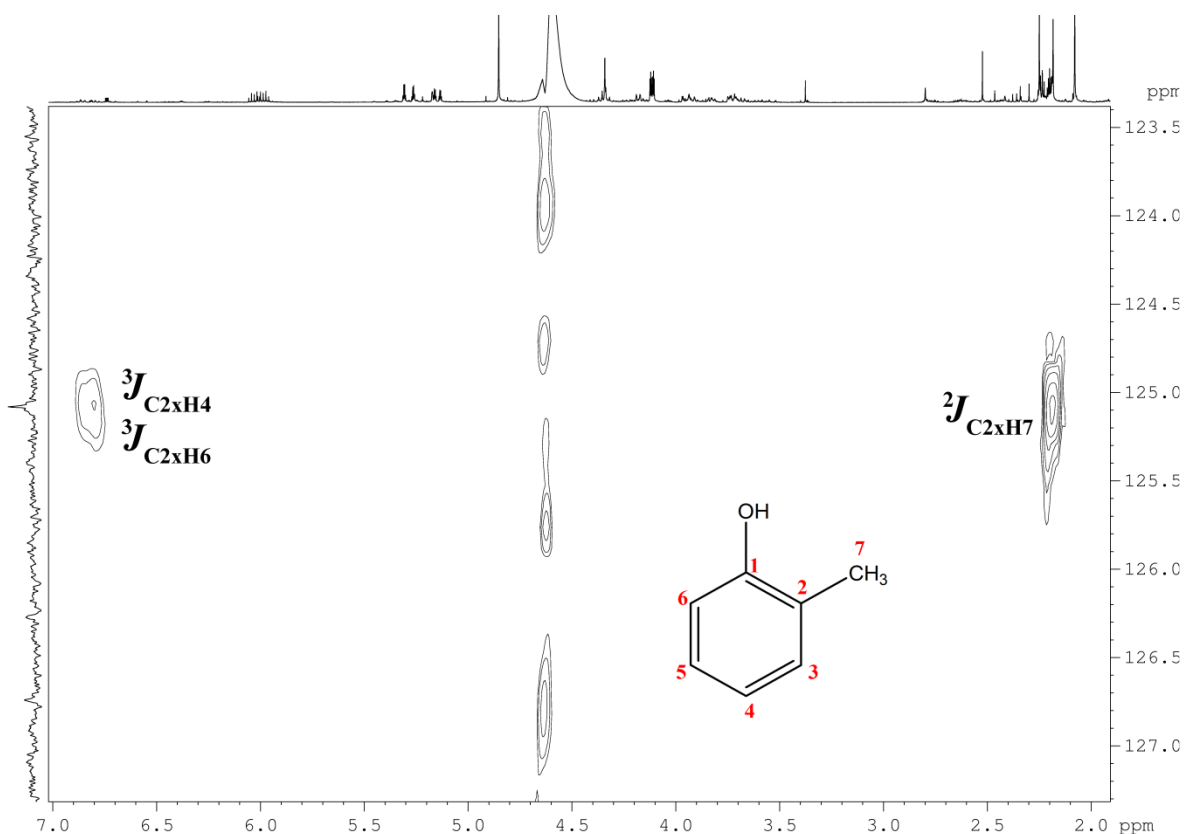


Figura 4.36: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre o C2 e os hidrogênios H4, H6 e H7 do *o*-cresol (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

Com os dados discutidos até o momento, pode-se inferir que o C1, um carbono não hidrogenado, ressona em alto valor de δ , carbono ligado a um substituinte retirador de elétrons. Como o H7 da metila se apresenta como um simpleto e correlaciona-se intensamente com o sinal do carbono não hidrogenado C2 (Figura 4.36., página 75), inferiu-se a conectividade direta entre esses grupos.

O segundo carbono que se correlaciona mais intensamente com o H7 ressona em $\delta = 131,591$ ppm (C3), e esse apresenta fase positiva no DETP-135 (Figura 4.33.B, página 72), sendo essa fase e esse deslocamento químico característicos de um carbono sp^2 mono-hidrogenado. O deslocamento químico do hidrogênio ligado a esse carbono foi determinado no mapa de contornos HSQC (Figura 4.37, C3 x H3), sendo igual a 7,11 ppm.

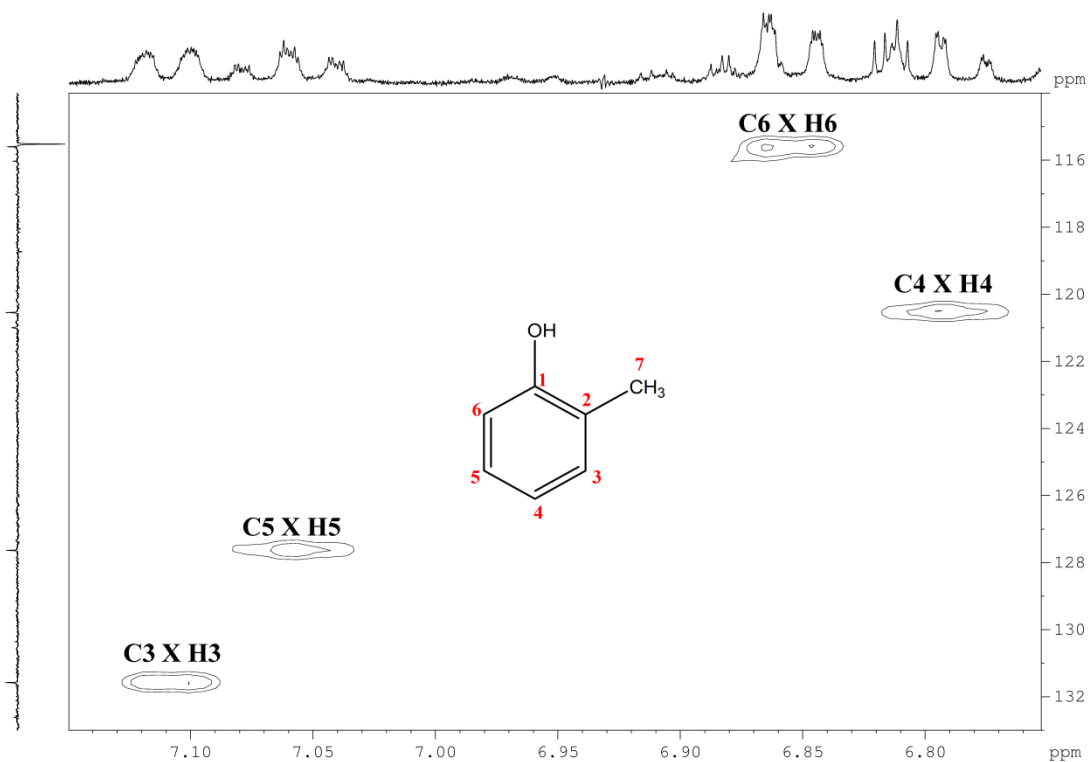


Figura 4.37: Mapa de contornos parcial HSQC para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre os hidrogênios H3, H4, H5 e H6 e os carbonos C3, C4, C5 e C6 do *o*-Cresol (400 MHz, 300 K, acetona-*d*₆).

No mapa de contornos HMBC, o C3 se acopla com dois hidrogênios, o H7 (a longa distância) e outro em $\delta = 6,7947$ ppm (H4) (Figura 4.38), reforçando a ideia de que o C3 é vizinho a um carbono não hidrogenado, o C2, e que é vizinho a C4.

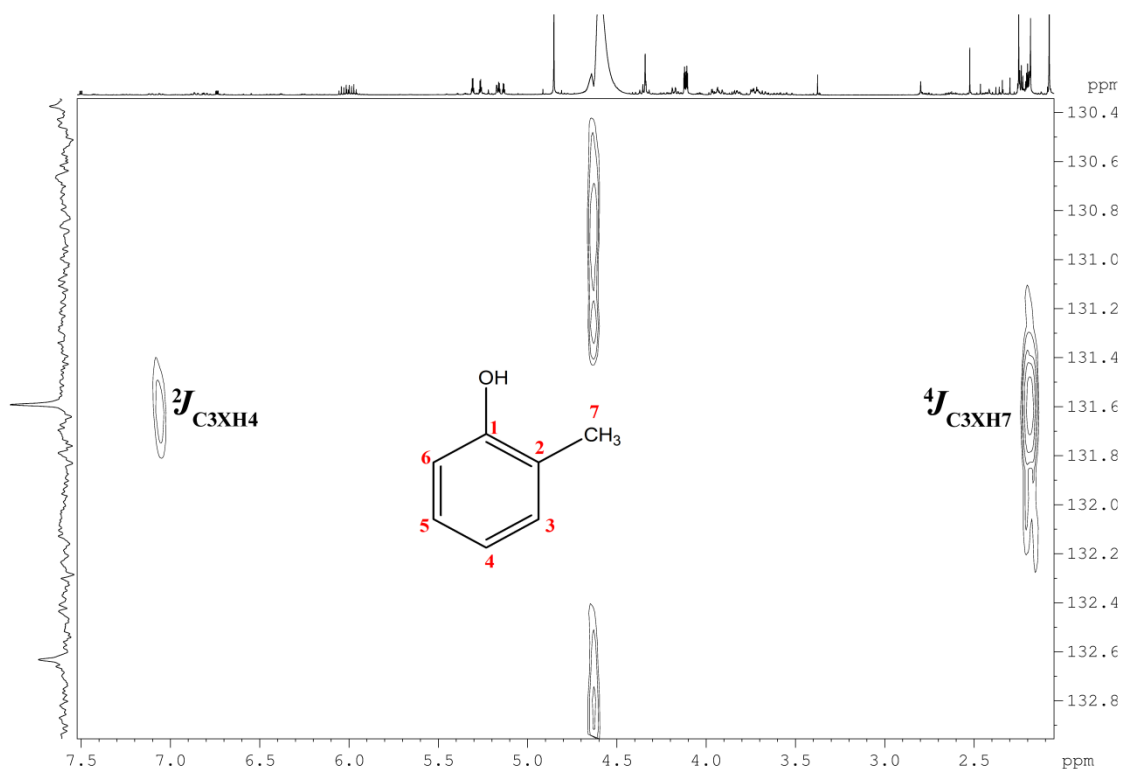


Figura 4.38: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para os acoplamentos entre o C3 e os hidrogênios H4 e H7 do *o*-cresol (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

No mapa de contornos HSQC (Figura 4.37, página 76), o sinal de H4 se correlaciona ao do carbono em $\delta = 120,557$ ppm (C4), sendo esse δ característico de carbono sp^2 (fase positiva no subspectro de DEPT-135 indica carbono monohidrogenado – Figura 4.33.B, página 72).

O sinal de C4 se correlaciona com somente um sinal de hidrogênio no mapa de contornos HMBC (Figura 4.39), em $\delta = 6,8535$ ppm, sendo que esse hidrogênio está ligado ao carbono em $\delta = 127,648$ ppm (C5) (Figura 4.38, página 92 – C5xH5), de fase positiva.

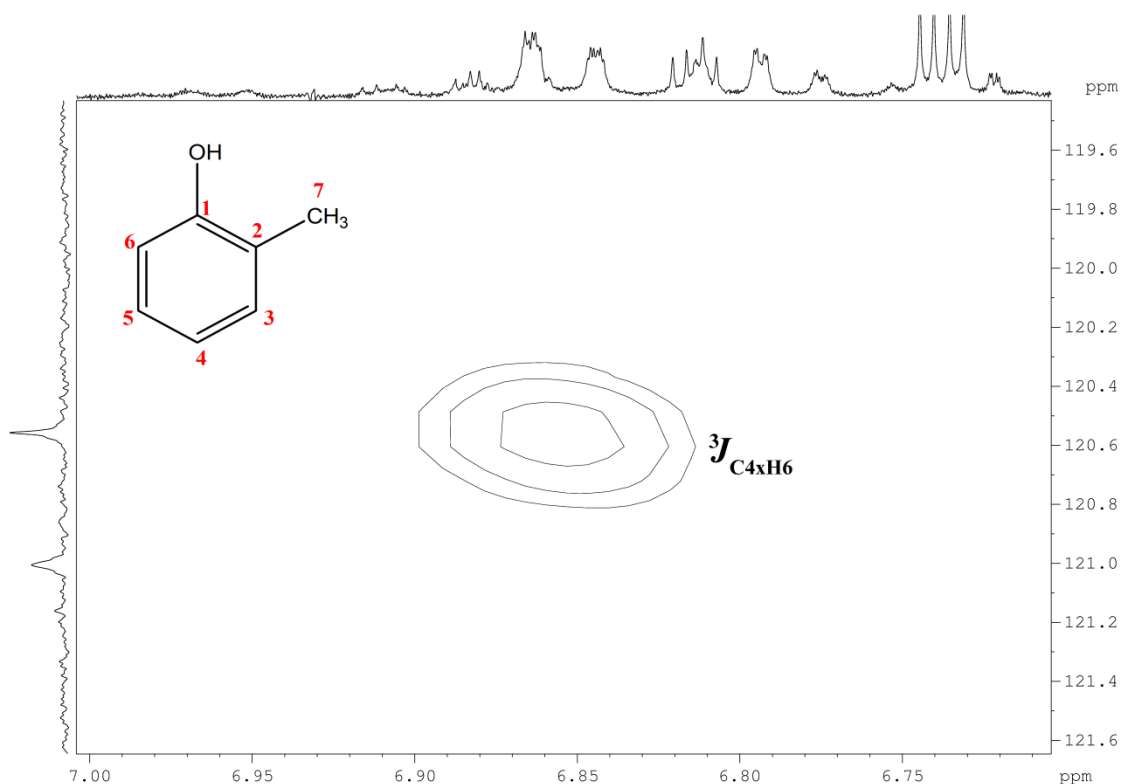


Figura 4.39: Mapa de contornos parcial HMBC para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis, com destaque para o acoplamento entre o C4 e o H6 do *o*-cresol (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

Como os deslocamentos químicos dos carbonos determinados, exceto o metílico, apresentam valores de δ maiores que 115 ppm, e quase todos estão ligados a somente um hidrogênio, os quais apresentam δ entre 6,79 e 7,11 ppm, foi proposto que a estrutura da substância procurada apresentava um anel benzênico dissustituído, uma vez que dois sinais de carbonos aromáticos não são hidrogenados. Uma das substituições é uma metila que se encontra ligada ao carbono C2 e a outra substituição ocorre em C1. Como esse último não apresenta acoplamentos com outros hidrogênios diferentes daqueles do anel aromático (Figura 4.34, página 73), foi proposta a existência de uma hidroxila ligada a C1, tendo sido essa proposta confirmada por comparação entre os valores de δ experimental, simulado e do espectro de referência, conforme apresentado na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o *o*-cresol nos espectros de RMN da Fração 6.

	$\delta_{\text{experimental}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}}/\text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}}/\text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H3	7,11	7,09	6,98	C3, C5, C7	H2 e H7
H4	6,7947	6,72	6,74	C2, C5 e C6	H3 e H7
H5	7,0618	7,04	6,93	C1, C4 e C5	H4 e H7
H6	6,8535	6,83	6,61	C2,C5,C6	H3 e H7
H7	2,1841	2,24	2,18	C1, C5 e C6,	H1,H2, H3, H4
C1	131,5908	131,02	131,05	H3 e H7	-
C2	120,557	120,78	119,98	H2 e H4	-
C3	127,648	127,07	127,45	H1	-
C4	115,61	114,91	115,40	H3	-
C5	155,336	153,53	154,47	H1,H2, H3, H5 e H7	-
C6	125,080	123,84	127,45	H2, H4 e H7	-
C7	16,18	15,72	16,70	H1	-

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

Essa fração foi então submetida aos experimentos de RMN 1D e 2D e a partir da interpretação dos espectros foram elucidadas as estruturas de onze substâncias, e essas estão apresentadas na tabela a seguir.

Tabela 4.12 - Substâncias da Fração 5 elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.

Substâncias	Substâncias
álcool alílico	2-furilmetilcetona
3-(aliloxi)etanol	ácido fórmico
butan-2,3-diona	ácido acético
hexan-3,4-diona	ácido propanóico
3- hidroxibutan-2-ona	2-furaldeído
1- hidroxicetona	

Capítulo 5. Conclusão e Referências

5.1. CONCLUSÃO

Os materiais desenvolvidos nesse trabalho mostraram elevado potencial como catalisadores heterogêneos, frente às reações de conversão da glicerina em produtos com valor agregado, como o álcool alílico. Esses catalisadores com diferentes quantidades de nióbio e elevadas áreas específicas, podem apresentar aplicações catalíticas diversas.

O catalisador Cat2 se mostrou seletivo quanto à produção de álcool alílico em um sistema de reação em batelada, tendo apresentando um rendimento de 44% para esse produto. Além do álcool alílico, foram produzidas outras substâncias com um elevado valor agregado, como destacado no Anexo A.

Quanto à determinação da identidade dos produtos formados, primeiramente foi realizada uma análise preliminar da composição do produto volátil da reação de conversão da glicerina por CG-MS, mas somente os espectros 1D e 2D de Ressonância Magnética Nuclear possibilitaram a elucidação inequívoca das estruturas de várias das substâncias presentes no conjunto de produtos voláteis, no total foram elucidadas as estruturas de 27 substâncias diferentes. Destaca-se que o uso de um espectrômetro de 400 MHz aliando às técnicas bidimensionais HMBC, HSQC e COSY e a processamentos com transformações Lorenz-Gauss nos espectros de ^1H , propiciaram significativa dispersão de sinais, o que possibilitou a atribuição de inúmeras ressonâncias de diferentes substâncias, incluindo-se as comparações de valores de constantes de acoplamento a média e longa distâncias, que foram úteis nas análises realizadas.

O presente trabalho mostrou que catalisadores a base de nióbio são promissores na conversão da glicerina, um resíduo ambiental, em produtos de interesse industrial. Além disso, é possível comprovar a eficácia da RMN na elucidação de estruturas de compostos orgânicos em misturas.

5.2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABIQUIM. Anuário da Indústria Química Brasileira. São Paulo, 2007.
- BAX, A. Two – Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids. Terceira edição. Reidel Publishing Company, 1985.
- ARCEO, E.; MARSDEN, P.; BERGMAN, R. G.; ELLMAN, J. A., *Chemical Communication*, p.3357, v.23, 2009.
- BERGER, S.; BRAUN, S. 200 and more NMR Experiments: A practical Course. Weinheim. Germany: Wiley – VCH, 2004.
- BIODIESELBR – Revista – Ano 1 n° 3 – Fev/Mar – 2008.
- CBMM- Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração – História do Nióbio. Disponível em < <http://www.cbmm.com.br/br/p/66/historia-do-niobio.aspx>> Acessado em 23/08/2014.
- CHAI, S. H.; HANG, H. P.; LIANG, Y.; Xu, B. Q. *Green Chemistry*, p.1130, v.9, 2007.
- COELHO, J.V. Síntese de catalisadores baseados em silicates mesoporos contendo ferro ou nióbio para uso em sistemas catalíticos heterogêneos. Belo Horizonte: UFMG, 2013. 95f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Icx, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
- COELHO, J.V.; GUEDES, M.S.; PRADO, R.G.; TRONTO, J.; ARDISSON, J.D.; PEREIRA, M.C.; OLIVEIRA, L.C.A. *Applied Catalysis B*, p.792-799, v.144, 2014.
- de VOS, D. et al. *Chemical Reviews*. p.3615, v.102, 2002.
- DEUTSCH, J.; MARTIN, A.; LIESKE, H. *Journal of Catalysis*, p.428, v.245, 2007.
- DELLA, C. P.; FALLETTA, E.; ROSSI, M. *ChemSusChem*, p.57, v.2, 2009.
- DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral, Balanço Mineral Brasileiro. Ministério das Minas e Energia, DNPM, Brasília, DF, 2013.
- ELLMAN, J. A.; ARCEO, E.; MARSDEN, P.; BERGMAN, R. G. *Chemistry Communications*, p.3357, 2009.

GIL, V.M.S.; GERALDES, C.F.G.C. Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, métodos e aplicações. Editora Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

GUERRA, R. *Chemosphere*, p. 1737-1747, v.44, 2001.

GUERRERO-PÉREZ, M.O., BAÑARES, M.A., *Catalysis Today*, p.245-251, v.142, 2009.

HÁJEK, M.; SKOPAL, F; Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, Studentská. 573, 532, 2010.

ÍDRIS, S. A., et al. *Journal of Hazardous Materials*, p. 898–904, v.185, 2011.

IUPAC RECOMMENDATIONS. *Chemistry Pure and Applied*, p. 603-619, v. 57, 1985.

KAISER, C. R. *Química Nova*, p. 231-236, v.23, 1999.

KLEPACOVA, K.; MRAVEC, D.; HAJEKOVA, E.; BAJUS, M. *Petroleum and Coal*, p.54, v.45, 2003.

KNOTHE, G; GERPEN, J. V; KRAHL, J; RAMOS, L. P. *Manual de Biodiesel*, São Paulo, 2006.

KRESGE, C.T.; LEONOWICZ, M.E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S.; *Nature*, p.710, v.559, 1992.

LEE, J.D. *Química inorgânica: não tão concisa*, tradução da 4ª edição inglesa, Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1999.

MANOSAK, R.; LLIMPATTAYANATE, S.; HUNSOM, M. Sequential-refining of crude glycerol derived from waste used-oil methyl ester plant via a combined process of chemical and adsorption. Department of Chemical Technology. Faculty of Science. Chulalongkorn University. Phaya Thai Rd., Bangkok, 10330, Thailand. *Fuel Processing Technology*. 2011.

MOTA, J. A. C; SILVA, X. A. C. da; GONÇALVES, L. C. V. *Química Nova*, p.639-648, v.32, 2009.

PAGLIARO, M.; CIRIMINNA, R.; KIMURA, H.; ROSSI, M.; PINA, D. C. *Angewandte Chemie*, p.4434-4440, v.46, 2007.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. N.; RESENDE, M. J. C.; RIBEIRO, N. M.; TORRES, E. A.; LOPES, W. A.; PEREIRA, P. A D.; ANDRADE, J. B. *Chemical Society*, p.1313, v.16, 2005.

REVISTA FAPESP. Subproduto do biodiesel pode ser usado para suprimir poeira de vagões de minério, p.58-62, v.196, 2012. Disponível em:

< http://revistapesquisa.fapesp.br/wp-content/uploads/2012/06/058-063_glicerina_196.pdf?1e09b5> Acessado em: 25/01/2015.

RESENDE, J. M.; Timol: Estudos conformacionais e da parametrização de experimentos de RMN e determinação AB – Início de constantes de blindagem. Departamento de Química da UFMG, Belo Horizonte: Dissertação de mestrado, 2004.

RIBEIRO, N. M. Uma nova solução para a superprodução de glicerina, *Novidades na Ciência – SBQ Rio*, 2009. Disponível em: <<http://www.uff.br/sbqrio>>

RODRIGUES, E. D.; Estratégia de aumento de eficiência da análise de Produtos Naturais por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear. Ribeirão Preto: tese de mestrado, 2010.

SAMANTA S. et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, p.236, v.7, 2005.

SAVI, J. O. Acompanhamento do amadurecimento e análise do grão de arroz por Ressonância Magnética Nuclear-RMN. Florianópolis: monografia, 2009.

SIGMA ALDRICH, disponível em: < <http://www.sigmaaldrich.com>> Acessado em: 20/01/2015.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Editora: LTC, 2012.

SOUZA, J. P.; MELO, T.; OLIVEIRA, M. A. L.; PANIAGO, R. M.; SOUZA, P. P.; OLIVEIRA, L. C. A., *Applied Catalysis A – General*, p. 443-444, v. 153, 2012.

STEFANI, R.; NASCIMENTO, P. G. B. D.; COSTA, F. B. *Química Nova*, p.1347-1356, v.30, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; Meneguetti, S. M. P. *Química Nova*, p.2068, v.30, 2007.

SUN, Q.; FU, Y.; YANG, H.; AUROUX, A.; SHEN, J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, p.183-193, v. 275, 2007.

TACONI, A. K.; JOHNSON, T.D. The Glycerin Glut: Options for the Value added Conversion of Crude Glycerol Resulting from Biodiesel Production. Intercontinental Biodiesel Group. Department of Chemical and Materials Engineering. University IF Alabama, 2007.

TANABE, K.; OKASAKI, S.; *Applied Catalysis A: General*, p.191-218, v.133, 1995.

TANABE, K. *Catalysis Today*, p.65-77, v.78, 2003.

TSUKUDA, E.; SATO, S.; TAKAHASHI, R.; SODESAWA, T. *Catalysis Communications*, p.1349, v.8, 2007.

ZIOLEK, M. *Catalysis Today*, p.47-64, v.78, 2003.

WILLKER, W., LEIBFRITZ, D., KERSSEBAUM, R., BERMEL, W. *Magnetic Resonance in Chemistry*, p.287-292, v.31, 1993.

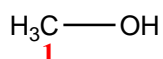
ANEXO

Anexo A - Substâncias elucidadas em todas as frações

A.1. SUBSTÂNCIAS ELUCIDADAS NA FRAÇÃO 1 DO DESTILADO DO CONJUNTO DE PRODUTOS VOLÁTEIS

- metanol

Fórmula estrutural:



Massa molar: 32,94 g. mol⁻¹

Preço: R\$ 160,00 o litro de metanol, 99,8%¹.

Aplicações: É usado como matéria-prima na fabricação de formaldeído e outras substâncias. Está presente em vários produtos comerciais e de consumo, como tintas, vernizes, anticongelante para radiadores, soluções de limpeza, colas e adesivos. É um constituinte naturalmente presente em bebidas alcoólicas, em pequenas quantidades em relação aos demais componentes, como produto secundário do processo de fermentação².

Tabela A.1 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para o Metanol nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

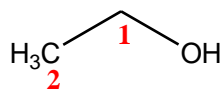
	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}} / \text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	3,3227	3,43	3,29	-	-
C1	49,641	50,28	49,65	-	

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- etanol

Fórmula estrutural:



Massa molar: 47,06 g. mol⁻¹

Preço: R\$ 383,00 o litro de etanol, ≥99.5%¹.

Aplicações: O etanol pode ser utilizado de diversas maneiras. Em sua forma pura (álcool anidro), ele é muito utilizado na indústria, sendo matéria prima de tintas, solventes, aerossóis, etc. Além disso, ele é utilizado como combustível misturado à gasolina, em proporção obrigatória no Brasil de 20%, ou ainda no diesel, de forma opcional e que chega a aproximadamente 8%. Já o etanol hidratado (etanol com cerca de 5% de água), é utilizado na produção de bebidas, alimentos, cosméticos, aromatizantes, produtos de limpeza, remédios, vacinas e como combustível de veículos. Esse tipo de álcool é o etanol comum vendido nos postos, sendo o Brasil até hoje o único país que utiliza 100% de álcool hidratado nos tanques³.

Tabela A.2 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para o etanol nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

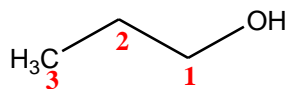
	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}} / \text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	3,6002	3,68	3,58	C2	H2
H2	1,1497	1,22	1,14	C1 _{satélite}	H1
C1	57,74	57,98	57,58	H2	
C2	18m42	18,23	18,31	H1	

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- **propan-1-ol**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 60,10 g. mol⁻¹

Preço: R\$ 323,00, o litro do 1-Propanol, 99,7%¹.

Tabela A.3 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para o 1- Propanol nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

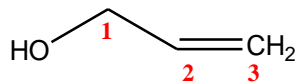
	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}} / \text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	3,4982	3,56	3,49	C2 e C3	H2
H2	1,5312	1,57	1,52	C1 e C3	H3
H3	0,8848	0,92	0,93	C1 e C2	H2
C1	64,127	64,37	63,53	H2 e H3	
C2	21,270	25,86	25,87	H1 e H3	
C3	10,520	10,20	10,10	H1, H2 e H3 _{satélite}	

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- **álcool alílico**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 58,08 g. mol⁻¹

Preço: R\$ 143,00 por 5,00 mL de álcool alílico, ≥99%¹.

Aplicações: Utilizado na fabricação de glicerol, acroleína, resinas ftálicas, produtos farmacêuticos, perfumes, herbicidas e como retardante de fogo⁴.

Tabela A.4 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para o Álcool alílico nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

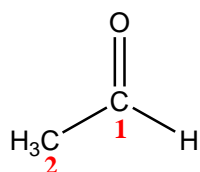
	$\delta_{\text{experimental}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}}/\text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}}/\text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	4,0653	4,12	4,13	C2, C3	H ₂ , H ₃ ' e H ₃
H2	5,9586	5,98	5,97	C1	H ₁ , H ₃ ' e H ₃
H3	5,0420	5,13	5,12	C1, C2	H ₁ e H ₂
H3'	5,2352	5,26	5,24		
OH		2,94	3,48		
C1	63,3751	63,66	63,07	H ₂ , H ₃ ' e H ₃	
C2	138,933	137,34	137,77	H ₁ , H ₃ ' e H ₃	
C3	114,3455	115,07	114,20	H ₁	

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- etanal

Fórmula estrutural:



Massa molar: 44,05 g. mol⁻¹

Preço: R\$ 194,00, por Kg de acetaldeído¹.

Aplicações: O principal uso é como intermediário na fabricação de outras substâncias, como ácido acético, piridina, ácido peracético, butilenoglicol, crotonaldeído, acetaldeído cianidrina, oxima de acetaldeído, vários ésteres, paraldeído, metaldeído (usado no controle de lesmas e caracóis), polímeros e derivados halogenados. Também é usado na fabricação de corantes de anilina, aromatizantes de alimentos, espelhos de prata, plásticos, borracha sintética, desinfetantes, medicamentos, explosivos, lacas e vernizes, resinas fenólicas e de uréia⁵.

Tabela A.5 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para o acetaldeído nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

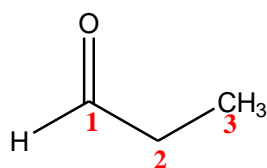
	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}} / \text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	2,1553	2,21	2,04	C2	H2
H2	9,7131	9,71	9,64	C1	H1
C1	30,891	30,79	30,81	H2	
C2	201,613		197,67	H1	

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- **propanal**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 58,08 g. mol⁻¹

Preço: R\$ 502,00 por litro de propanal, 97%¹.

Aplicação: na indústria é utilizado na fabricação de plásticos, na síntese de produtos químicos de borrachas, como desinfetante e conservante.⁶

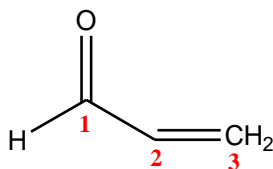
Tabela A.6 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para o propanal nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^1$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	9,73	10,29	C2	-
H3	2,47	2,45	C1 e C2	H3
H3	1,04	1,13	C1	H2
C1	204,234	202,80	H2 e H3	-
C2	37,406	37,30	H1 e H2	-
C3	6,125	6,00	H1	-

1 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- **acroleína**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 56,06 g. mol⁻¹

Aplicações: agente intermediário para a síntese do glicol, poliuretana, resinas de poliésteres, melamina, produtos farmacêuticos, herbicida, gás lacrimogêneo, dentre outras utilidades⁷.

Tabela A.7 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para a Acroleína nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

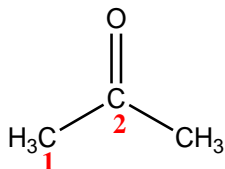
	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}} / \text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	9,5612	9,57	9,49	C2	H2, H3 e H3'
H2	6,3413	6,35	6,24	C1	H1, H3 e H3'
H3	6,4294	6,50	6,11	C1 e C2	H1
H3'	6,4726	6,62	6,26	C1 e C2	
C1	195,991	195,24	193,19	H2, H3 e H3'	
C2	139,245	139,46	138,70	H1, H3 e H3'	
C3	139,066	138,04	136,75	H2	

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- **propanona**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 58,08 g. mol⁻¹

Preço: R\$ 199,00, o litro da acetona, ≥99.5%¹.

Aplicações: É usada como solvente e intermediário na fabricação de outras substâncias químicas. Também tem uso na indústria alimentícia para extração de gorduras e óleos e como agente de precipitação na purificação do açúcar e amido⁸.

Tabela A.8 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para a Propanona nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

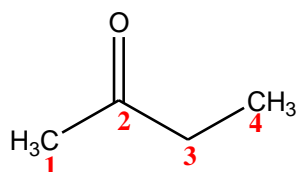
	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}} / \text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	2,1327	2,16	2,04	C1 e C2 _{satélite}	-
C1	208,407	206,61	206,28	H2	
C2	30,705	30,84	30,61	H2 _{satélite}	

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- **butan-2-ona**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 72,11 g. mol⁻¹

Preço: R\$ 192,00 por Kg de 2- Butanona¹.

Aplicação: 2-Butanona é produzido em grandes quantidades. Cerca de metade da sua utilização está em tintas e outros revestimentos, devido a sua facilidade de evaporar e dissolver muitas substâncias. Também é utilizado em colas e como agente de limpeza⁹.

Tabela A.9 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para o propanal nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}} / \text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	2,1060	2,14	2,04	C2	
H3	2,4732	2,46	2,46	C2 e C4	H4
H4	0,9760	1,05	0,99	C2 e C3	H3
C1	25,65 ³	29,40	28,98		
C2	210,69	209,27	209,74	H1, H3 e H4	
C3	36,86 ³	36,87	36,57	H1	
C4	7,98 ³	7,89	7,76	H3	

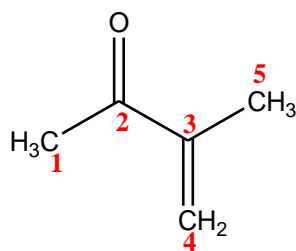
1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

3 – Deslocamento químico determinado pelo HMBC

- 3-metilbut-3-en-2-ona

Fórmula estrutural:



Massa molar: 84,12 g. mol⁻¹

Tabela A.10 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para o 3-metil but-3-em-2-ona nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

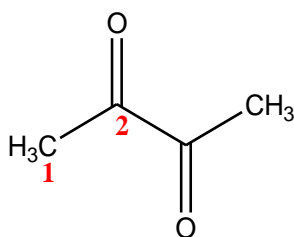
	$\delta_{\text{experimental}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{simulado}}/\text{ppm}^1$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	2,31	1,55	C5	H5
H4	6,07	6,04	C2 e C5	H5
H4'	5,87	5,84	C2 e C5	H5
H5	1,80	1,80	C1, C3, C4 e C2	H4, H4' e H1
C1	23,296 ²	25,40	H5	-
C2	200,880	199,15	H4, H4' e H5	-
C3	145,277	137,50	H5	-
C4	126,561	130,83	H5	-
C5	17,319	17,30	H1	-

1 - Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

2 - Valores de deslocamento químico determinado no HMBC

- **Butan-2,3-diona**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 86,09 g. mol⁻¹

Preço: 497,00 por 100mL de 2,3- Butanodiona¹.

Aplicações: Inativa a aminopeptidase -N. Também é usado como um precursor para α -dionas².

Tabela A.11 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para a 2,3-Butanodiona nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

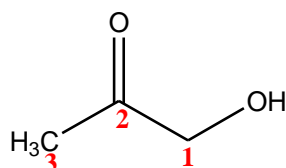
	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}} / \text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^2$	Correlações HMBC
H1	2,2622	2,33	2,30	C2
C1	23,30	23,30	22,87	H1 _{satélite}
C2	197,99	197,04	197,37	H1

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- **1-hidroxiacetona**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 74,08 g. mol⁻¹

Aplicação: Hidroxiacetona é importante para a fabricação de polióis, acroleína, corantes e agentes de bronzamento da pele¹⁰. Submete-se a redução assimétrica para dar (R) -1,2-propanodiol, na presença de catalisador de células microbianas¹¹.

Tabela A.12 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para a 1- Hidroxiacetona nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

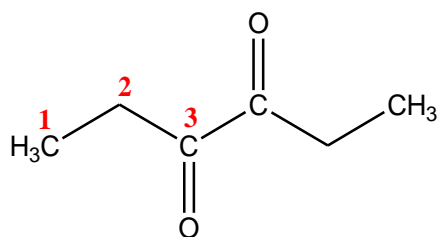
	$\delta_{\text{experimental}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{simulado}}/\text{ppm}^1$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	2,31	1,55	C5	H5
H4	6,07	6,04	C2 e C5	H5
H4'	5,87	5,84	C2 e C5	H5
H5	1,80	1,80	C1, C3, C4 e C2	H4, H4' e H1
C1	23,296 ²	25,40	H5	-
C2	200,880	199,15	H4, H4' e H5	-
C3	145,277	137,50	H5	-
C4	126,561	130,83	H5	-
C5	17,319	17,30	H1	-

1 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

2 - Valores de deslocamento químico determinado no HMBC

- **Hexan-3,4-diona**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 114,14 g. mol⁻¹

Tabela A.13 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para a 3,4-hexanodiona nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

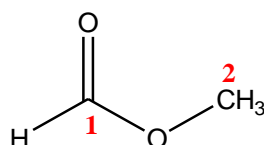
	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}} / \text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	1,0184	1,07	1,09	C2 e C3	H2
H2	2,7451	2,57	2,78	C1 e C3	H1
C1	7,048	9,02	6,93	H2	
C2	29,358	33,22	29,61	H1	
C3	200,745	195,64	200,27	H1 e H2	

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- **metanoato de metila**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 60,10 g. mol⁻¹

Aplicação: utilizado em sínteses orgânicas, como solvente para acetato de celulose, gás militar venenoso, fumigante e inseticida¹².

Tabela A.14 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para o metanoato de metila nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

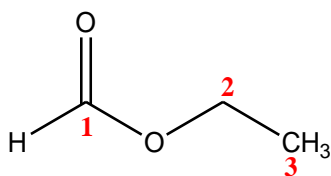
	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}} / \text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	8,1106	8,07	2,04	C2	
H2	3,7050	3,75	2,46	C2 e C4	H4
C1	162,68	162	28,98		
C2	50,99	209,27	209,74	H1, H3 e H4	

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- metanoato de etila

Fórmula estrutural:



Massa molar: 74,08 g. mol⁻¹

Tabela A.15 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para a 1- Hidroxiacetona nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

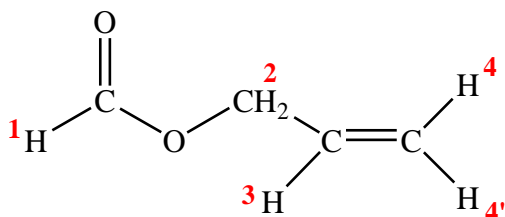
	$\delta_{\text{experimental}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}}/\text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}}/\text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	8,08	7,75	8,04	C1	
H3	4,18	4,12	4,23	C1 e C3	H3
H3	1,25	1,39	1,30	C2	H2
C1	162,318	160,70	161,05	H2	-
C2	60,367	59,05	59,95	H1 e H3	-
C3	14,261	13,30	14,18	H2	-

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- metanoato de alila

Fórmula estrutural:



Massa molar: 86,09 g. mol⁻¹

Tabela A.16 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o Metanoato de alila nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

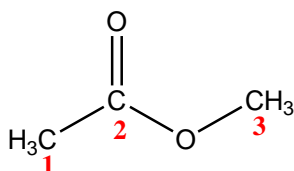
	$\delta_{\text{experimental}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^1$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	8,1532	7,99	C2	H2
H2	4,6476	4,54	C1, C3 e C4	H1, H3 e H4
H3	5,94 ²	6,47	C2	H2
H4	5,3401	5,13	C2 e C3	H2
H4'	5,24 ²	5,14	C2	H2
C1	162,0527	160,80	H2	
C2	64,8474	64,30	H1, H3 e H4'	
C3	132,6978	132,30	H2 e H4	
C4	118,6022	122,89	H2	

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- **etanoato de metila**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 74,08 g. mol⁻¹

Preço: R\$ 198,00, o Kg do etanoato de metila, >98%¹.

Aplicações: é comumente utilizado como solvente de produtos, tais como, colas, tintas e removedores de esmaltes¹³.

Tabela A.17 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações ^1H - ^1H e ^1H - ^{13}C determinados para o Etanoato de metila nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

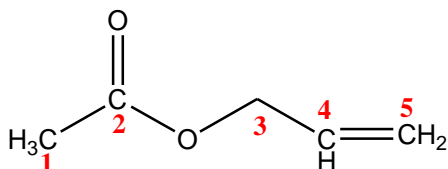
	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}} / \text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	2,0034	2,05	2,01	C2	-
H3	3,6113	3,66	3,67	C2	-
C1	20,737	20,64	20,10	H1 _{satélite}	
C2	172,266	170,39	170,97	H1 e H3	
C3	51,807	51,53	51,15	-	

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- acetato de alila

Fórmula estrutural:



Massa molar: 88,11 g. mol $^{-1}$

Tabela A.18 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o Acetato de alila nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}} / \text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^1$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	2,0320	2,08	2,05	-	-
H3	4,5410	4,56	4,61	C2, C4 e C5	H4 e H5
H4	5,95 ³	5,92	6,15	-	-
H5	5,26 ³	5,23	5,36	C2	-
H5'	5,34 ³	5,34	-	C2	-
C1	20,737	20,88	20,08	-	
C2	171,409	170,56	170,30	H3 e H5	
C3	65,462	65,13	64,70	-	
C4	133,327	132,26	132,40	H3	
C5	118,737	118,11	117,10	H3	

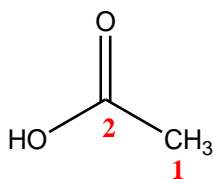
1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

3 – Deslocamento químico determinado pelo HMBC

- **ácido etanóico**

Fórmula estrutural:



Massa molecular: 60,052 g. mol⁻¹

Preço: R\$ 216,00 por 500 mL de ácido etanoico, ≥99,7%¹.

Aplicações: É o principal ingrediente do vinagre, cuja formulação consiste de aproximadamente 5% de ácido acético e 95% de água. Na forma pura é um líquido incolor com odor pungente, altamente corrosivo para metais. É usado na produção

de outras substâncias químicas (por exemplo, monômero de acetato de vinila, ésteres acéticos e ácido cloroacético), em plásticos, corantes, inseticidas, produtos químicos para fotografias, borracha, vitaminas, antibióticos, hormônios e como aditivo para alimentos (acidulante)¹⁴.

Tabela A.19 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para o ácido etanoico nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

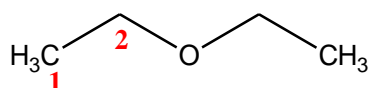
	$\delta_{\text{experimental}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}}/\text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}}/\text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	1,9711	2,10	1,93	C2	-
C1	20,737	20,86	20,65	H1	-
C2	173,678	178,13	175,04	-	-

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- **dietil éter**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 74,12 g. mol⁻¹

Preço: R\$ 404,00 por litro de dietil éter, ≥98,0%¹.

Aplicações: é comumente utilizado como solvente em indústrias e laboratórios¹⁵.

Tabela A.20 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o dietiléter nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

	$\delta_{\text{experimental}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}}/\text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}}/\text{ppm}^1$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	1,13	1,15	1,20	C2	H2
H2	3,40	3,40	3,47	C1	H1
C1	15,498	15,85	13,35	H2	-
C2	62,299	65,99	65,94	H1	-

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

A.2. SUBSTÂNCIAS ELUCIDADAS NA FRAÇÃO 2 DO DESTILADO DO CONJUNTO DE PRODUTOS VOLÁTEIS

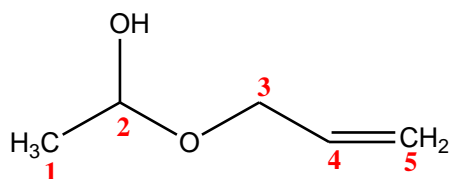
Quase todas as substâncias elucidadas na fração 2 estão presentes na fração 1, estando 3-(Aliloxi) etanol presente somente na fração 2. Como a maioria das substâncias já foram detalhadas anteriormente (páginas 105-124), as mesmas estão apenas sumariadas na Tabela A-21 e os dados do 3-(Aliloxi) etanol estão detalhados a seguir.

Tabela A.21 - Substâncias elucidadas a partir das análises dos espectros de RMN da Fração 2 do conjunto de produtos voláteis.

Substâncias	Substâncias
metanol	butan-2,3-diona
etanol	hexan-3,4-diona
propan-1-ol	3- metilbut-3-en-2-ona
álcool alílico	acetaldeído
(aliloxi)etanol	acroleína
metanoato de metila	propanal
acetato de alila	formato de alila
propanona	ácido acético
butanona	dietiléter

- **3- (aliloxi)etanol**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 102,03 g. mol⁻¹

Tabela A.22 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para o (Aliloxi)etanol nos espectros de RMN da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis.

	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^1$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	1,2884	1,30	C2	H2
H2	4,8394	4,30	C1	H1
H3	3,9632	3,98	C2, C3, C4 e C5	H3' e H4
H3'	4,1911	-	C2, C4 e C5	H3 e H4
H4	5,90 ²	6,00	C3	H3' e H5'
H5	5,05 ²	5,21	C4	H4
H5'	5,24 ²	5,32	C4	H4
C1	23,517	22,84	H2	
C2	94,429	90,89	H1, H3 e H3'	
C3	67,736	68,03	H3, H3' e H4	
C4	136,185	134,80	H3, H3' e H5	
C5	116,191	117,79	H3 e H3'	

1 - Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

2 - Valores de deslocamentos químicos determinados no HMBC

A.3. SUBSTÂNCIAS ELUCIDADAS NA FRAÇÃO 3 DO DESTILADO DO CONJUNTO DE PRODUTOS VOLÁTEIS

Todas as substâncias elucidadas na fração 3, estão presentes nas frações 1 e 2 e registradas na Tabela A.23.

Tabela A.23 - Substâncias elucidadas a partir das análises dos espectros de RMN da Fração 3 do conjunto de produtos voláteis.

Substâncias	Substâncias
metanol	butan-2,3-diona
etanol	Hexan-3,4-diona
Propan-1-ol	3- metilbut-3-en-2-ona
álcool alílico	acetaldeído
3-(aliloxi)etanol	acroleína
acetato de alila	formato de alila
ácido acético	

A.4. SUBSTÂNCIAS ELUCIDADAS NA FRAÇÃO 4 DO DESTILADO DO CONJUNTO DE PRODUTOS VOLÁTEIS

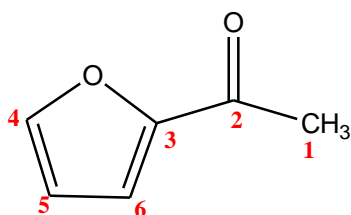
Quase todas as substâncias elucidadas na fração 4 (Tabela A.24) estão presentes nas frações 1, 2 e 3, sendo que o 2-Furil metil cetona, 2- Furaldeído e o (Etilenodioxo) dimetanol são substâncias inéditas.

Tabela A.24 - Substâncias elucidadas a partir das análises dos espectros de RMN da Fração 3 do conjunto de produtos voláteis.

Substâncias	Substâncias
metanol	metanoato de alila
etanol	ácido acético
álcool alílico	3- (aliloxi)propanol
Butan-2,3-diona	(etilenodioxo)dimetanol
acroleína	2- furaldeído
2- furilmetilcetona	

- **2-furilmetilcetona**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 110,11 g. mol⁻¹

Preço: R\$ 474,00 o Kg do 2-furilmetilcetona, ≥99%¹.

Aplicações: Utilizado como flavorizante¹⁶.

Tabela A.25 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para a 2-furilmetilcetona nos espectros de RMN da Fração 4 do conjunto de produtos voláteis.

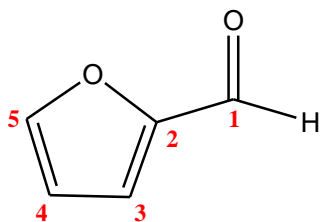
	$\delta_{\text{experimental}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}}/\text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}}/\text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	2,5104	2,48	2,49	C2 e C3	-
H4	7,8613	7,19	7,03	C3, C4 e C5	H5 e H6
H5	6,7258	6,53	6,44	C3, C4 e C6	H4
H6	7,474	7,59	7,45	C3, C4 e C5	H4 e H5
C1	29,9605	25,97	25,90	-	-
C2	189,3591	186,61	186,40	H1	-
C3	152,7269	152,92	153,20	H1, H4, H5 e H6	-
C4	148,8509	146,35	146,80	H4, H5 e H6	-
C5	113,482	112,21	112,40	H4 e H6	-
C6	120,6357	117,09	117,40	H4 e H5	-

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- **2- furaldeído**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 96,08 g. mol⁻¹

Preço: R\$ 166,00 por mL de 2- furaldeído, padrão analítico¹.

Aplicações: Importante intermediário químico, muito versátil em síntese orgânica¹⁷. As suas duas principais aplicações são como solvente seletivo no refino de petróleo para a produção de óleos lubrificantes e como matéria-prima para transformar em álcool furfurílico, que é utilizado na produção de resina sintética para moldes de fundição. Ainda é utilizado na produção de inseticidas, germicidas, fungicidas, corantes, na industrialização de resinas sintéticas, de fibras artificiais, de plásticos e na indústria farmacêutica¹⁸.

Tabela A.26 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o 2-furaldeído nos espectros de RMN da Fração 4 do conjunto de produtos voláteis.

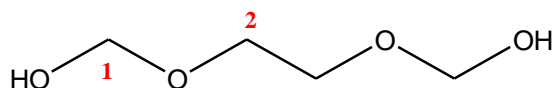
	$\delta_{\text{experimental}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}}/\text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}}/\text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	9,5977	9,66	9,61	C5	H5
H3	7,5776	7,27	7,19	C2	H4
H4	6,8030	6,62	6,57	C2 e C3	H3 e H5
H5	7,9695	7,71	7,68	C2, C3 e C4	H1, H3 e H4
C1	180,189	177,79	178,03	H1 _{satélite}	-
C2	153,235	152,94	153,47	H3, H4 e H5	-
C3	125,021	121,06	121,45	H4 e H5	-
C4	113,898	112,59	112,85	H5	-
C5	150,321	148,07	148,49	H1, H3 e H4	-

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- etilenodioxi-dimetanol

Fórmula estrutural:



Massa molar: 122,12 g. mol⁻¹

Aplicações: Componente químico do bactericida industrial CONTRAM™ OF-G¹⁹.

Tabela A.27 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações $^1\text{H}-^1\text{H}$ e $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ determinados para o etilenodioxido-dimetanol nos espectros de RMN da Fração 4 do conjunto de produtos voláteis.

	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^1$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	4,7531	4,95	C2	-
H2	4,1080	3,73	C1	-
C1	88,648	87,15	H1	
C2	68,440	67,26	H1 _{satélita} e H2	

1 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

A.5. SUBSTÂNCIAS ELUCIDADAS NA FRAÇÃO 5 DO DESTILADO DO CONJUNTO DE PRODUTOS VOLÁTEIS

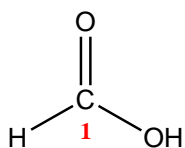
Duas substâncias diferentes das citadas anteriormente foram elucidadas na fração, são elas, ácido fórmico e 3-hidroxibutan-2-ona. As outras substâncias elucidadas na fração 5 estão registradas na Tabela A.28.

Tabela A.28 - Substâncias elucidadas a partir das análises dos espectros de RMN da Fração 5 do conjunto de produtos voláteis.

Substâncias	Substâncias
metanol	ácido fórmico
etanol	ácido acético
álcool alílico	3- hidroxibutan-2-ona
Butan-2,3-diona	2- furaldeído
2- furilmetilcetona	3- (aliloxi)etanol

- **ácido fórmico**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 46,03 g. mol⁻¹

Preço: R\$ 428,00, por litro de ácido fórmico, ≥95%¹.

Aplicações: Usado com agente de tingimento, na preparação de plastificador para resina epóxi, em indústria farmacêutica (vitamina e sulfamina), na produção de sais (formiato de níquel), ésteres e borrachas químicas, fungicidas, perfume e usado como solvente²⁰.

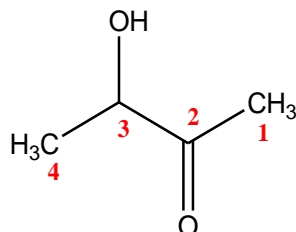
Tabela A.29 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para o ácido fórmico nos espectros de RMN da Fração 4 do conjunto de produtos voláteis.

	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^1$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	8,2626	8,99	-	-
C1	165,453	166,60	H1 _{satélite}	

1 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- **3-hidroxiбутан-2-она**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 88,10 g. mol⁻¹

Preço: R\$ 442,00 por Kg do 3-hidroxiбутан-2-она, ≥96%¹.

Tabela A.30 - Deslocamentos químicos de ¹H e correlações ¹H-¹H e ¹H-¹³C determinados para a 3-hidroxiбутан-2-она nos espectros de RMN da Fração 5 do conjunto de produtos voláteis.

	$\delta_{\text{experimental}} / \text{ppm}$	$\delta_{\text{simulado}} / \text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	2,2153	2,25	C2	-
H3	4,3236	4,34	C1	H4
H4	1,3681	1,17	C3	H3
C1	25,960	24,90	-	-
C2	211,983	211,20	H1 e H3	-
C3	73,810	73,10	H4	-
C4	19,566	19,40	H4 _{satélite}	-

1 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

A.6. SUBSTÂNCIAS ELUCIDADAS NA FRAÇÃO 6 DO DESTILADO DO CONJUNTO DE PRODUTOS VOLÁTEIS

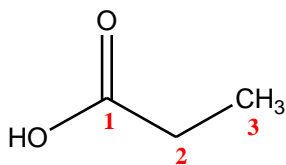
As únicas espécies inéditas elucidadas na fração 6 do conjunto de produtos voláteis foram o ácido propanóico e a 2,5- hexanodiona. As outras substâncias elucidadas nessa fração encontram-se na Tabela A.31.

Tabela A.31 - Substâncias elucidadas a partir das análises dos espectros de RMN da Fração 6 do conjunto de produtos voláteis.

Substâncias	Substâncias
álcool alílico	2- furilmetilcetona
3- (aliloxy)etanol	ácido fórmico
butan-2,3-diona	ácido acético
Hexan-2,5-diona	ácido propanóico
3- hidroxibutan-2-ona	2- furaldeído
1- hidroxicetona	

- **ácido propanóico**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 74,08 g. mol⁻¹

Preço: R\$145,00 por 100 mL de ácido propanóico, ≥99,5%¹.

Aplicações: Utilizado como aditivo alimentar, solvente químico para agricultura, farmacêutica, perfumaria e derivados de celulose²¹.

Tabela A.32 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações ^1H - ^1H e ^1H - ^{13}C determinados para o ácido propanoico nos espectros de RMN da Fração 6 do conjunto de produtos voláteis.

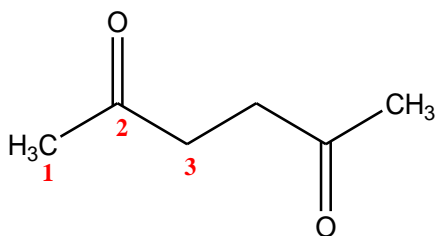
	$\delta_{\text{experimental}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}}/\text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}}/\text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H2	2,3676	2,36	2,39	C1 e C3	H3
H3	1,1061	1,04	1,15	C1 e C2	H2
C1	178,975	180,77	181,32	H2 e H3	-
C2	27,918	27,65	27,53	H3	-
C3	9,319	8,95	8,84	H2	-

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

- **hexan-2,5-diona**

Fórmula estrutural:



Massa molar: 114,14 g. mol⁻¹

Preço: R\$ 717,00 por 100 g de hexan-2,5-diona, $\geq 98\%$ ¹.

Tabela A.33 - Deslocamentos químicos de ^1H e correlações ^1H - ^1H e ^1H - ^{13}C determinados para a hexan-2,5-diona nos espectros de RMN da Fração 6 do conjunto de produtos voláteis.

	$\delta_{\text{experimental}}/\text{ppm}$	$\delta_{\text{referência}}/\text{ppm}^1$	$\delta_{\text{simulado}}/\text{ppm}^2$	Correlações HMBC	Correlações COSY
H1	2,2345	2,18	2,13	C2	H3
H3	2,7981	2,70	2,58	C2	H1
C1	29,863	29,84	29,60	H1 _{satélite}	-
C2	212,472	206,86	207,07	H1 e H2	-
C3	37,533	36,96	36,85	H1	-

1 – Valores de referência obtidos na biblioteca de RMN da Sigma-Aldrich

2 – Valores simulados pelo programa ACDLabs 6.0

A.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Disponível em:

<<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/AdvancedSearchPage.do>> Acessado em: 20/01/2015.

2. Disponível em:

<<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/metanol.pdf>> Acessado em: 20/01/2015

3. Disponível em:

<<http://www.novacana.com/etanol/aplicacoes/>> Acessado em: 20/01/2015.

4. Disponível em:

<http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?conconsu=%C1LCOOL%20AL%CDLICO> Acessado em: 20/01/2015

5. Disponível em:

<<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/acetaldeido.pdf>> Acessado em: 20/01/2015.

6. Disponível em:

<<http://globaltrustenterprises.blogspot.com.br/2011/09/propionaldehyde-and-its-uses-in.html>> Acessado em: 20/01/2015.

7. Disponível em:

<http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=ACROLE%CDNA%20ESTABILIZADA> Acessado em: 20/01/2015.

8. Disponível em:

< <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/acetona.pdf>> Acessado em: 20/01/2015.

9. . Disponível em:

< <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts29.pdf>> Acessado em: 20/01/2015.

10. ZHU, H.; Yi, X.; LIU, Y.; HU, H.; WOOD, T.K.; ZHANG, X. *Bioresource Technology*, 01,12,2013.

11. ODA, T.; ODA, K.; YAMAMOTO, H.; MATSUYAMA, M.I.; IGARASHI, Y.; NISHIHARA, H. *Microbial Cell Factories*. 01,01,2013.

12. Disponível em:

<http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=FORMIATO%20DE%20METILA> Acessado em: 20/01/2015.

13. Disponível em:

< <http://www.solventis.net/esters/methyl-acetate>> Acessado em: 20/01/2015

14. Disponível em:

<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/acido_acetico.pdf>
Acessado em: 20/01/2015.

15. Disponível em:

<<http://www.ashland.com/Ashland/Static/Documents/Investor%20and%20Corp/rc%20diethyl%20ether.pdf>> Acessado em: 20/01/2015.

16. BURDOCK, G.A. Encyclopedia of food and color additives. USA: CRC, 1996.1153p. 1v.

17. CUNHA, S.; LUSTOSA, D.M.; DIAS, N.C.; FASÃO, M.; MAGALHÃES, V. *Quím. Nova*. Salvador, v.35, p.638-641, 2012.

18. RODRIGUES, F.A. *Avaliação da tecnologia de hidrólise ácida de bagaço de cana*. 2007.148f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal de Campinas, São Paulo.2007.

19. Disponível em:

<<https://www.lubrizol.com/IndustrialAdditives/MetalworkingAdditives/Products/CContramOF.html>> Acessado em: 20/01/2015.

20. Disponível em:

<http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C1CIDO%20F%D3RMICO> Acessado em: 20/01/2015.

21. Disponível em:

<http://sistemasinter.cetesb.sp.gov.br/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=%C1CIDO%20PROPI%D4NICO> Acessado em: 20/01/2015.

ANEXO B - Resultados da espectrometria de massas

Os resultados da Espectrometria de massas para cada fração estão sumariados nas tabelas B1 a B6.

B.1 - Resultados de EM para a fração 1 do conjunto de produtos voláteis

As massas sugeridas pela Espectrometria de Massas para cada tempo de retenção, assim como a substância elucidada por RMN correspondente a cada massa, para a fração 1 do conjunto de produtos voláteis estão registradas na Tabela B.1.

Tabela B.1 - Substâncias da Fração 1 do conjunto de produtos voláteis, elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.

Tempo de retenção	Massas determinadas por EM	Substâncias elucidadas por RMN
2,70	46	etanol
2,83	56	acroleína
3,23	58	álcool alílico
3,43	86	Butan-2,3-diona
3,50	72	butanona
3,57	86	
4,46	84	3-metilbut-3-en-2-ona
4,83	100	
4,93	100	
6,21	116	
7,03	114	Hexan-3,4-diona
8,54	102	
10,77	114	

B.2. Resultados de EM para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis

Tabela B.2 - Substâncias da Fração 2 do conjunto de produtos voláteis, elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.

Tempo de retenção	Massas determinadas por EM	Substâncias elucidadas por RMN
2,56	32	metanol
2,70	46	etanol
2,80	56	acroleína
2,83	58	propanona
3,24	58	álcool alílico
3,43	86	butan-2,3-diona/ metanoato de alila
3,57	86	butan-2,3-diona/ metanoato de alila
4,83	100	
4,93	84	3-metilbut-3-en-2-ona
5,81	84	
8,68	96	
10,76	86	
11,81	110	

B.3. Resultados de EM para a fração 3 do conjunto de produtos voláteis

Tabela B.3 - Substâncias da Fração 3 do conjunto de produtos voláteis, elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.

Tempo de retenção	Massas determinadas por EM	Substâncias elucidadas por RMN
2,56	32	metanol
2,70	46	etanol
2,83	58	propanona
3,14	58	álcool alílico
3,40	86	butan-2,3-diona
3,64	60	ácido acético
4,42	74	
5,18	88	acetato de alila
7,53	102	3-(aliloxi)etanol
8,66	96	
10,76	114	hexan-3,4-diona
11,25	86	butan-2,3-diona/ metanoato de alila
11,98	134	
15,67	100	

B.4. Resultados de EM para a fração 4 do conjunto de produtos voláteis

Tabela B.4 = Substâncias da Fração 4 do conjunto de produtos voláteis, elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.

Tempo de retenção	Massas determinadas por EM	Substâncias elucidadas por RMN
2,56	32	metanol
2,71	46	etanol
2,83	58	propanona
3,10	58	álcool alílico
3,40	86	butan-2,3-diona/ metanoato de alila
3,73	60	ácido acético
4,46	74	
5,24	88	
7,54	102	3- (aliloxi)etanol
8,66	96	2-furaldeído
10,73	114	
11,22	86	butan-2,3-diona/ metanoato de alila
11,57	96	2-furaldeído
11,79	110	2- furilmetilcetona
14,67	86	butan-2,3-diona/ metanoato de alila
15,65	100	
18,53	108	

B.5. Resultados de EM para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis

Tabela B.5 - Substâncias da Fração 5 do conjunto de produtos voláteis, elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.

Tempo de retenção	Massas determinadas por EM	Substâncias elucidadas por RMN
3,04	46	ácido fórmico
3,12	58	álcool alílico
3,83	60	ácido acético
4,49	74	
5,26	88	3- hidroxibutan-2-ona
12,59	114	
13,08	114	
13,61	100	
14,66	86	butan-2,3-diona
15,65	100	
16,36	86	butan-2,3-diona
17,87	130	
15,65	100	
18,53	108	

2.6. Resultados de EM para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis

Tabela B.6 - Substâncias da Fração 6 do conjunto de produtos voláteis, elucidadas pelos experimentos de RMN 1D e 2D.

Tempo de retenção	Massas determinadas por EM	Substâncias elucidadas por RMN
3,04	46	ácido fórmico
3,12	58	álcool alílico
3,93	60	ácido acético
4,50	74	ácido propanoico
6,66	88	3- hidroxibutan-2-ona
10,73	104	
12,59	114	hexan-2,5-diona
13,60	100	
14,63	130	
15,65	100	
16,36	86	

ANEXO C – Espectros dos experimentos de RMN 1D e 2D para todas as frações

C.1 – Espectros da fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis

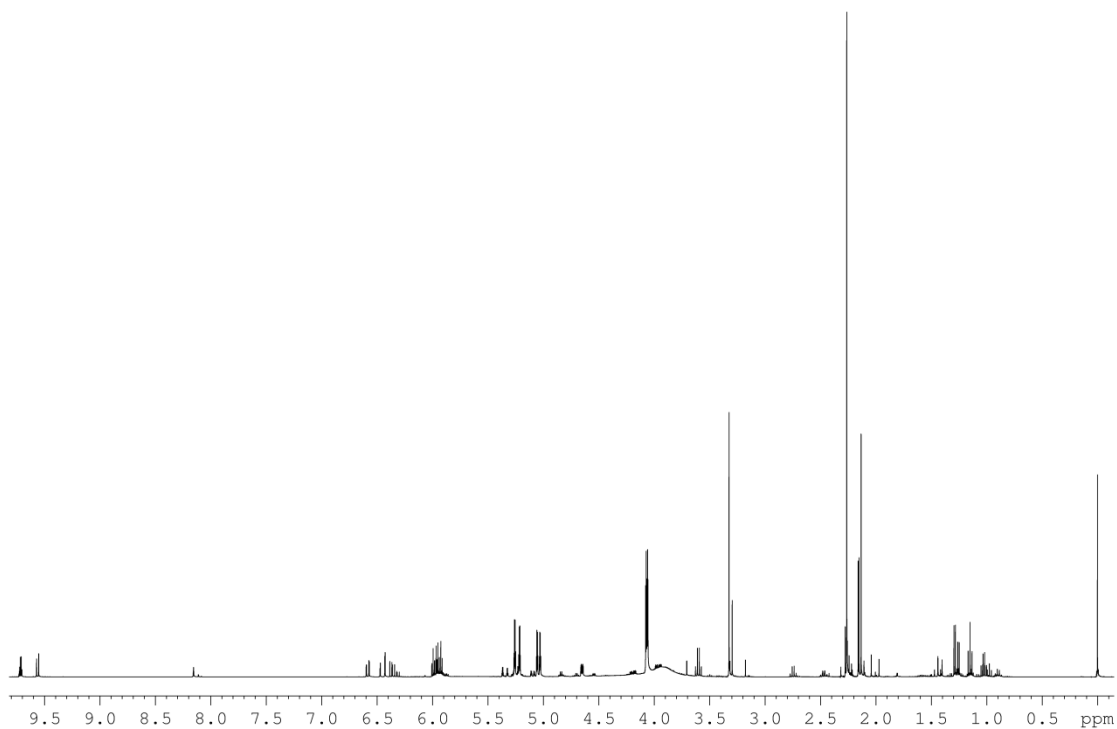


Figura C.1: Espectro de RMN de ^1H para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$.

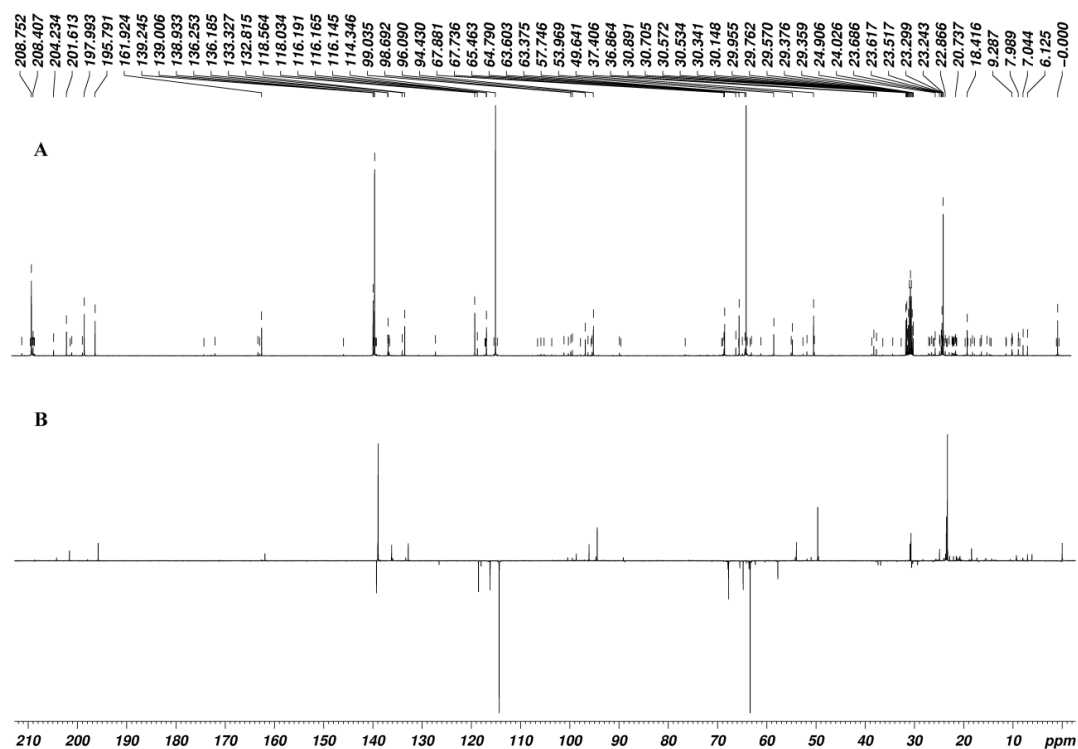


Figura C.2: (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 para a fração 1 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

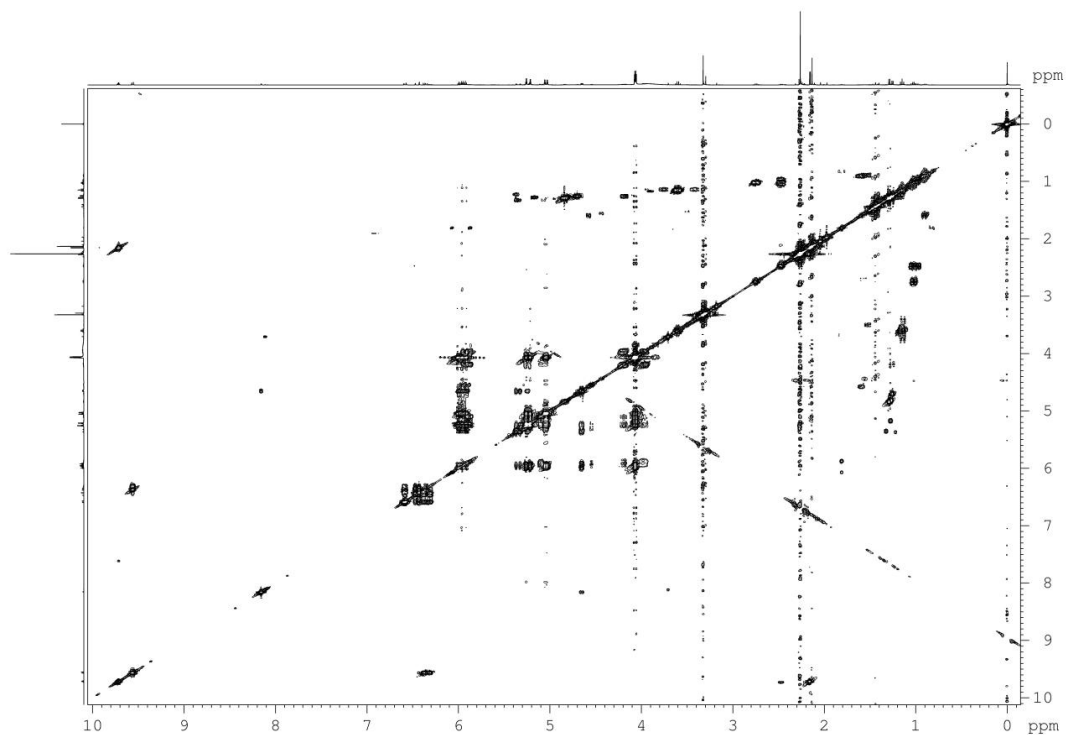


Figura C.3: Mapa de contornos COSY para a fração 1 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

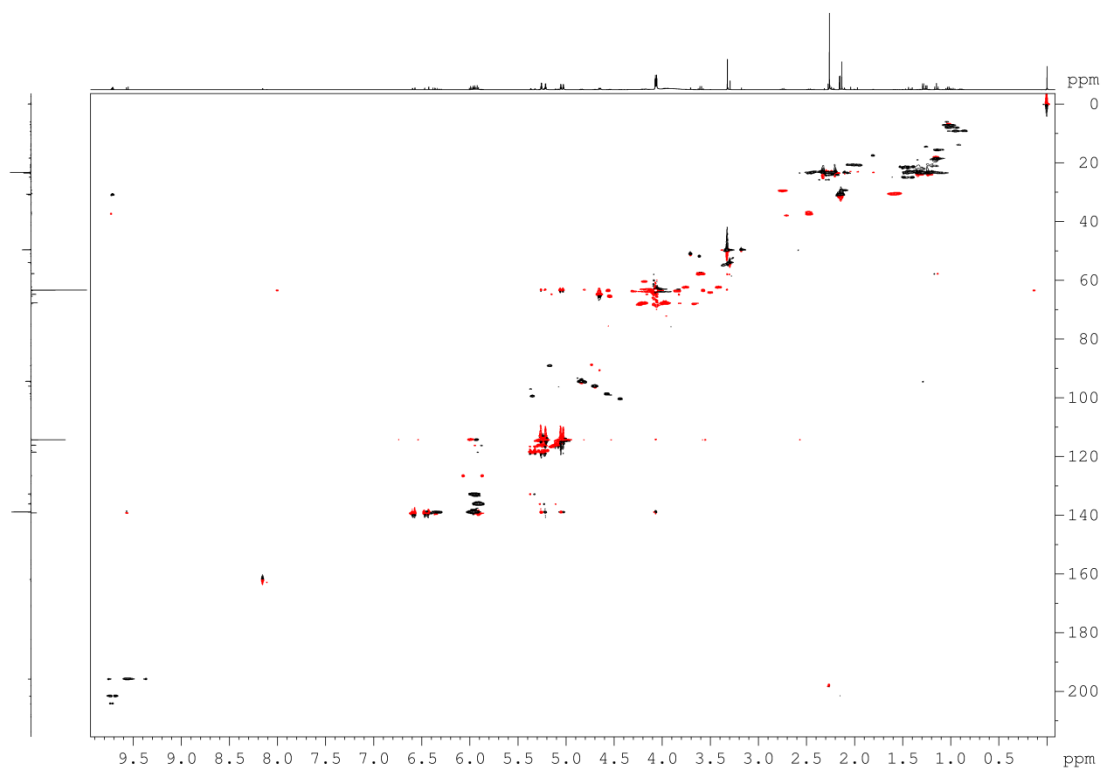


Figura C.4: Mapa de contornos HSQC para a fração 1 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

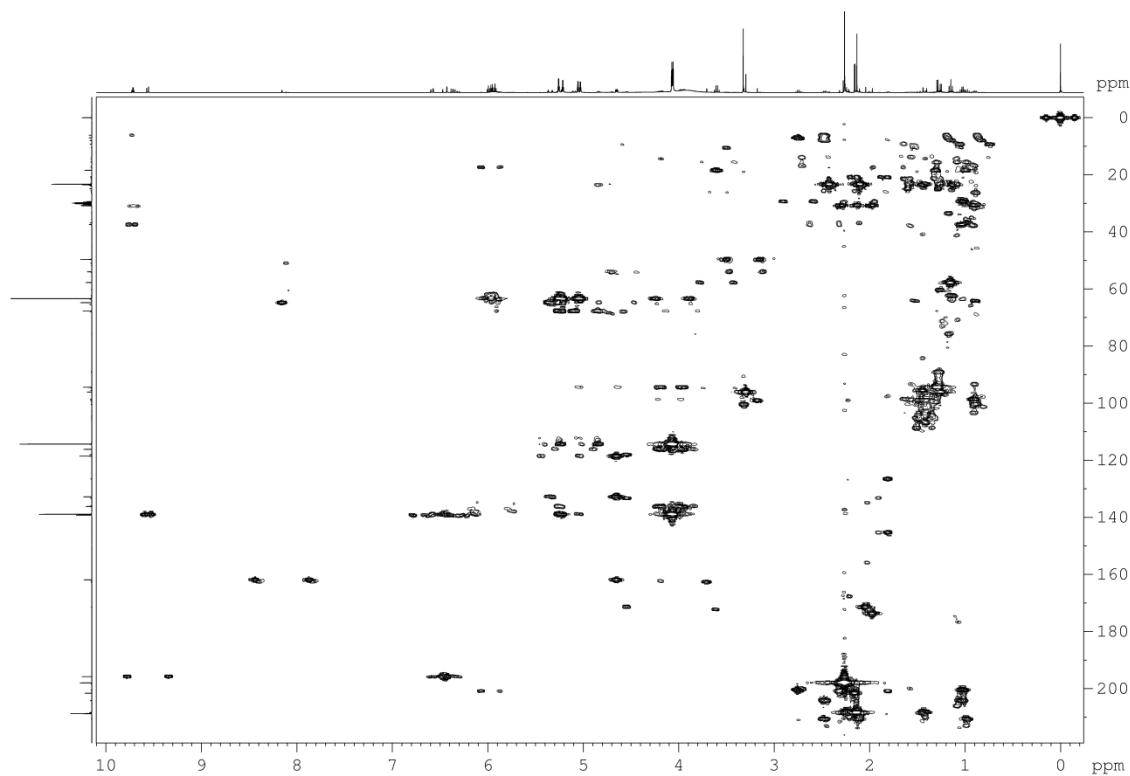


Figura C.5: Mapa de contornos HMBC para a fração 1 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

C.2 – Espectros da fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis

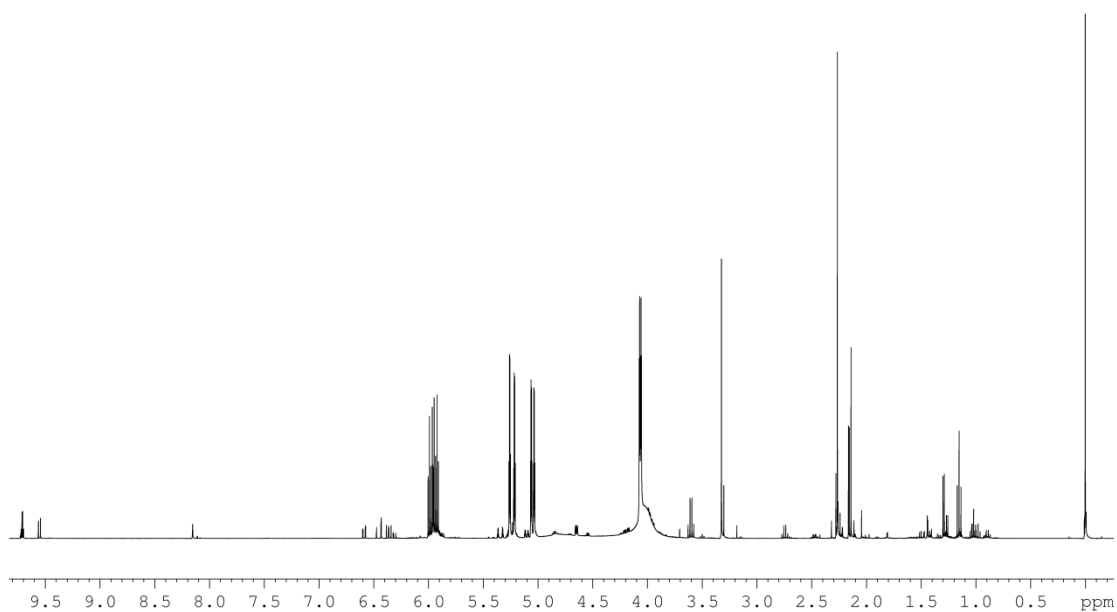


Figura C.6: Espectro de RMN de ^1H para a fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$.

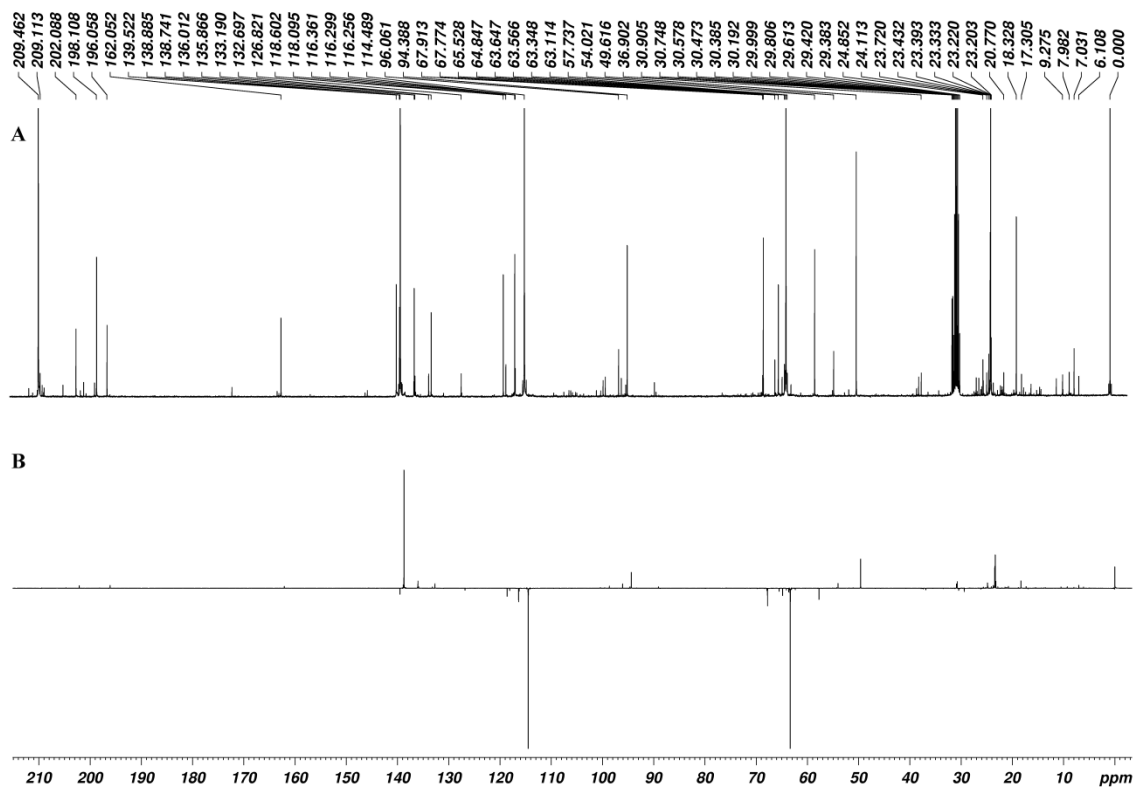


Figura C.7: (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 para a fração 2 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

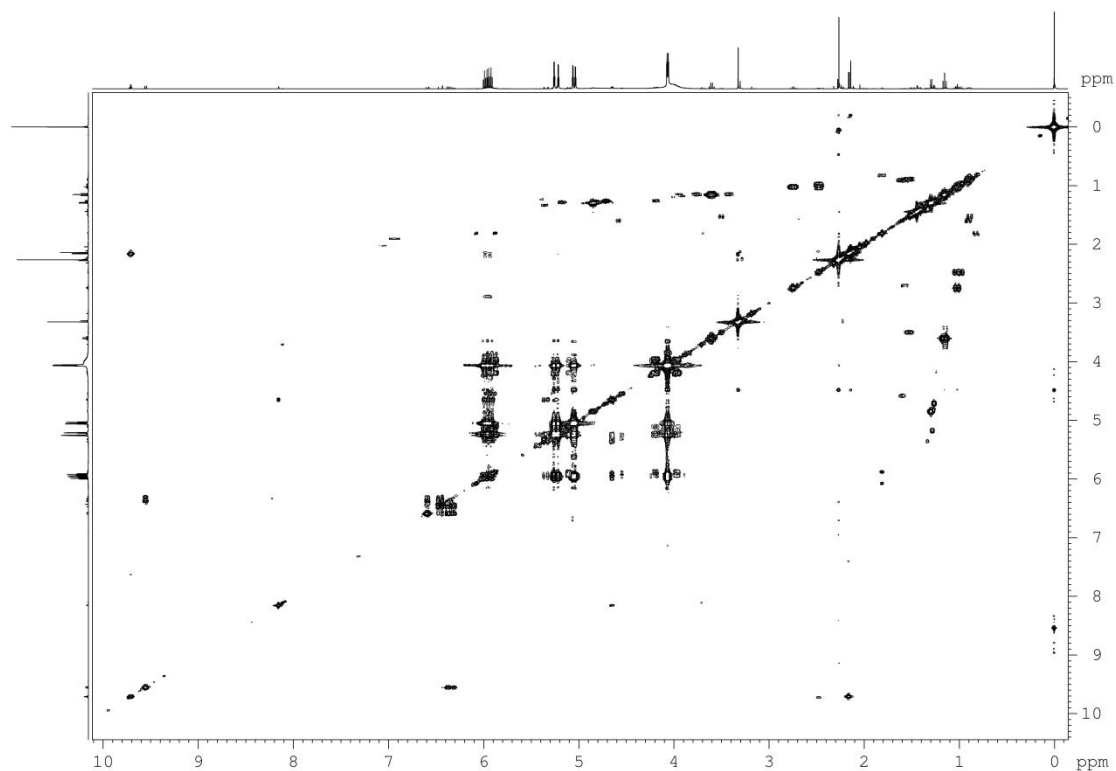


Figura C.8: Mapa de contornos COSY para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

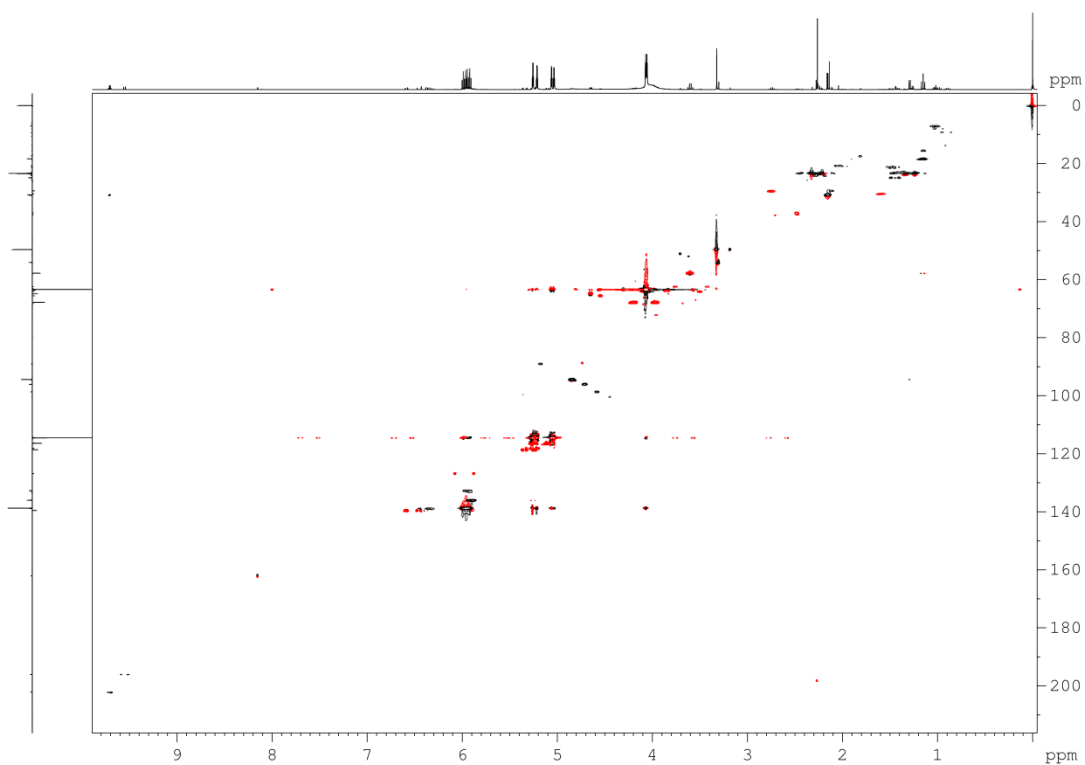


Figura C.9: Mapa de contornos HSQC para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

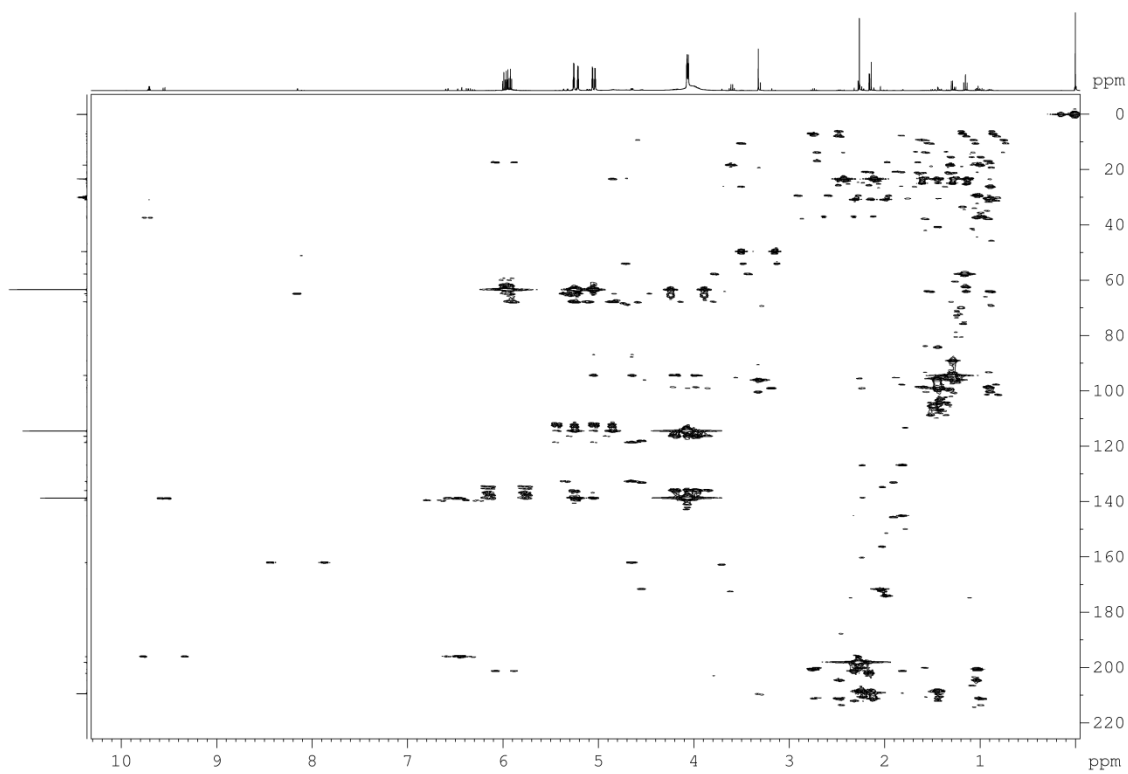


Figura C.10: Mapa de contornos HMBC para a fração 2 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

C.3 – Espectros da fração 3 do destilado do conjunto de produtos voláteis

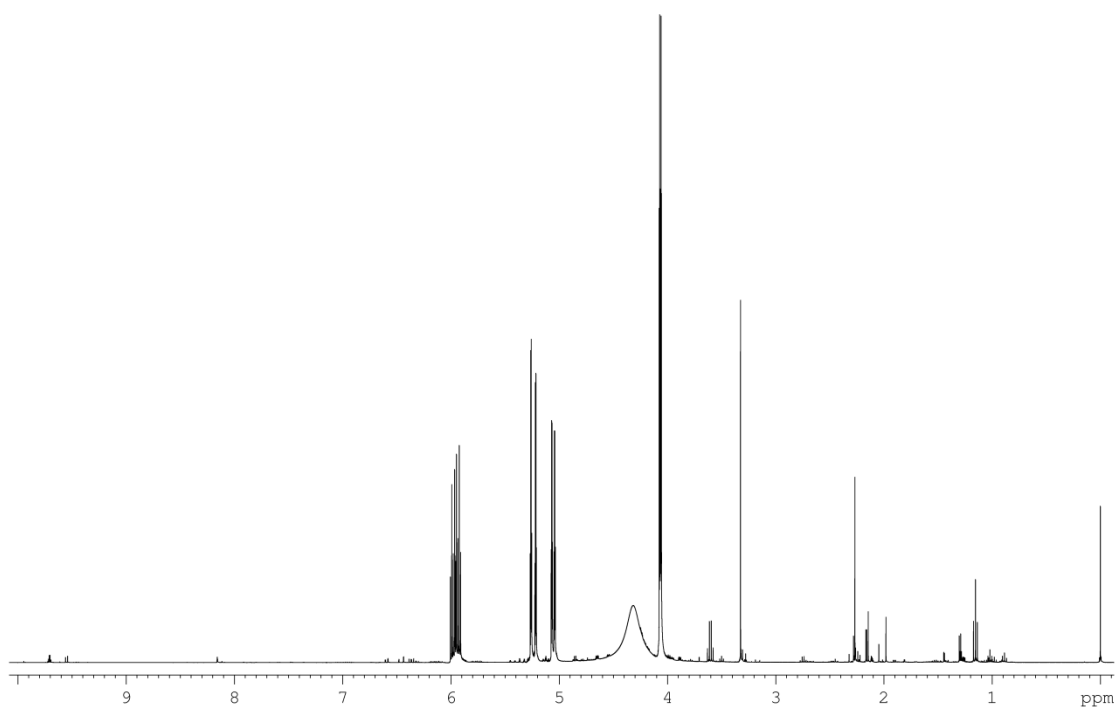


Figura C.11: Espectro de RMN de ^1H para a fração 3 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$.

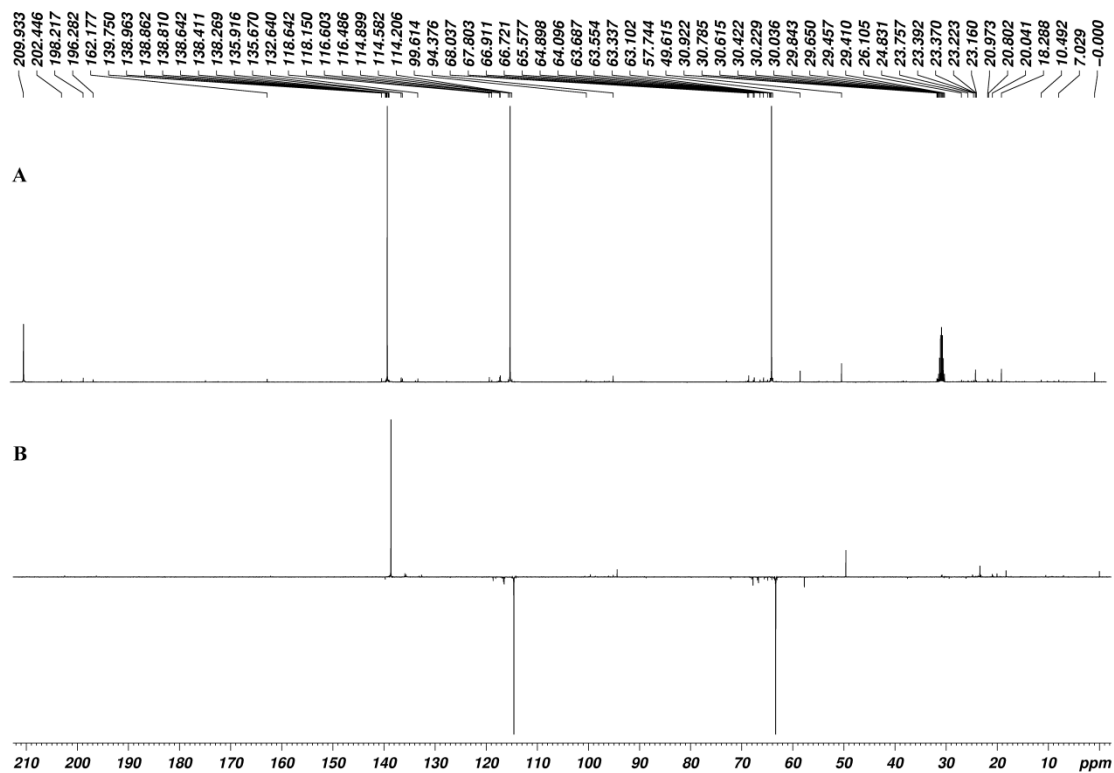


Figura C.12: (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 para a fração 3 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

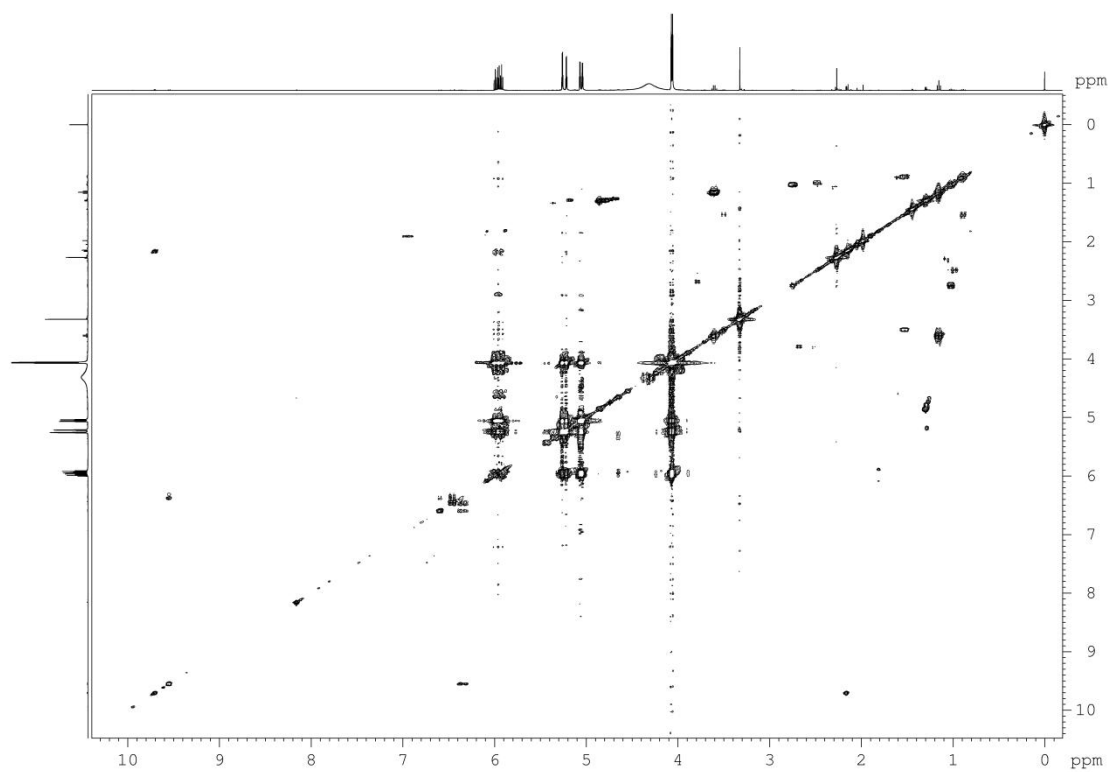


Figura C.13: Mapa de contornos COSY para a fração 3 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

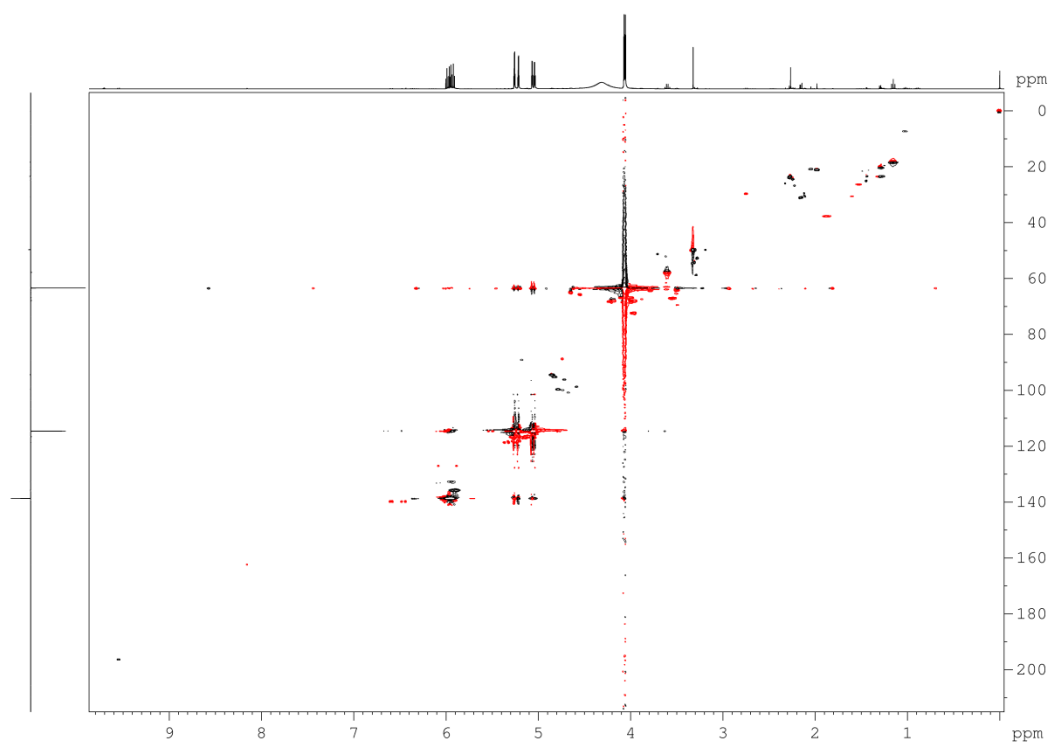


Figura C.14: Mapa de contornos HSQC para a fração 3 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

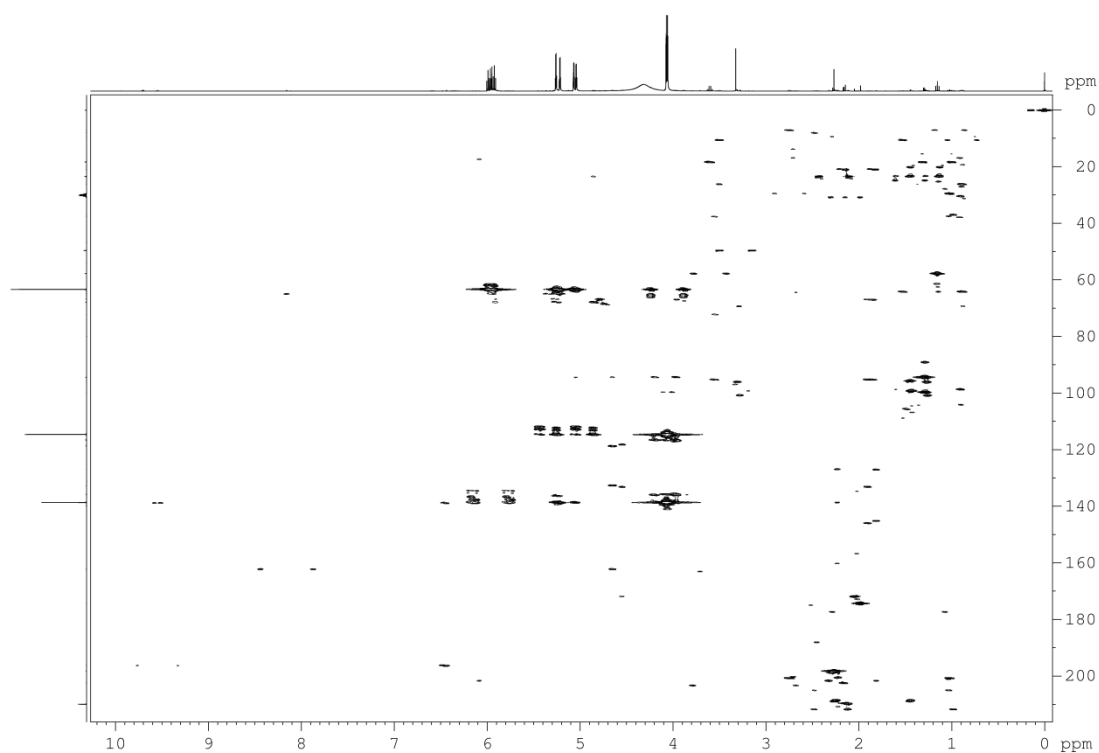


Figura C.15: Mapa de contornos HMBC para a fração 3 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

C.4 – Espectros da fração 4 do destilado do conjunto de produtos voláteis

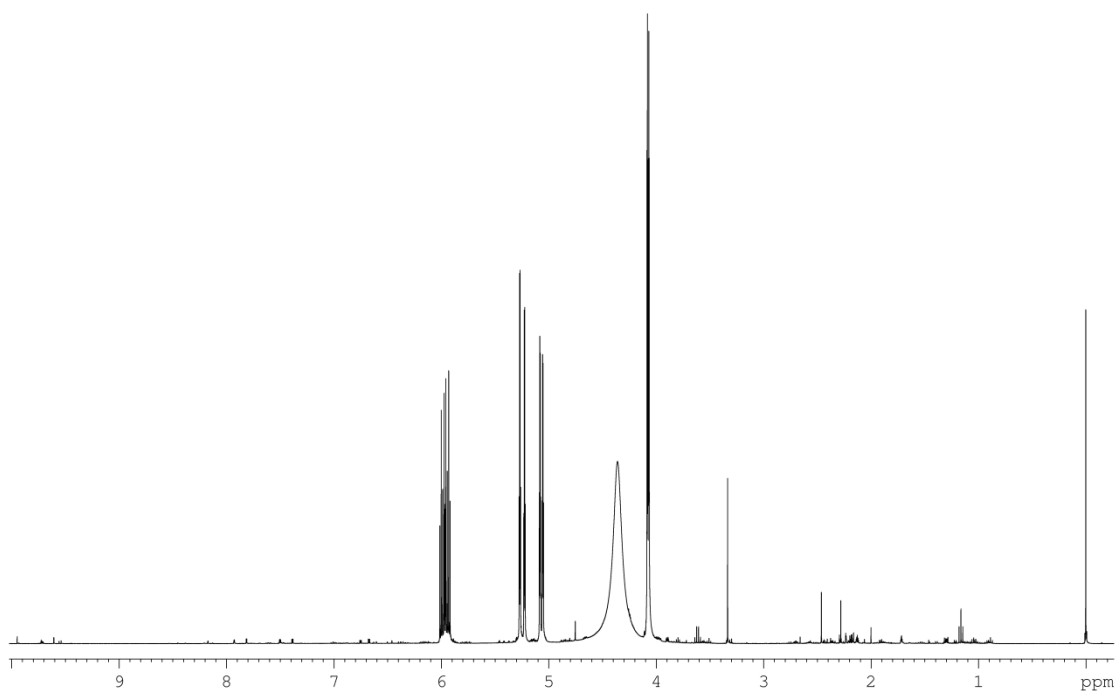


Figura C.16: Espectro de RMN de ^1H para a fração 4 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$.

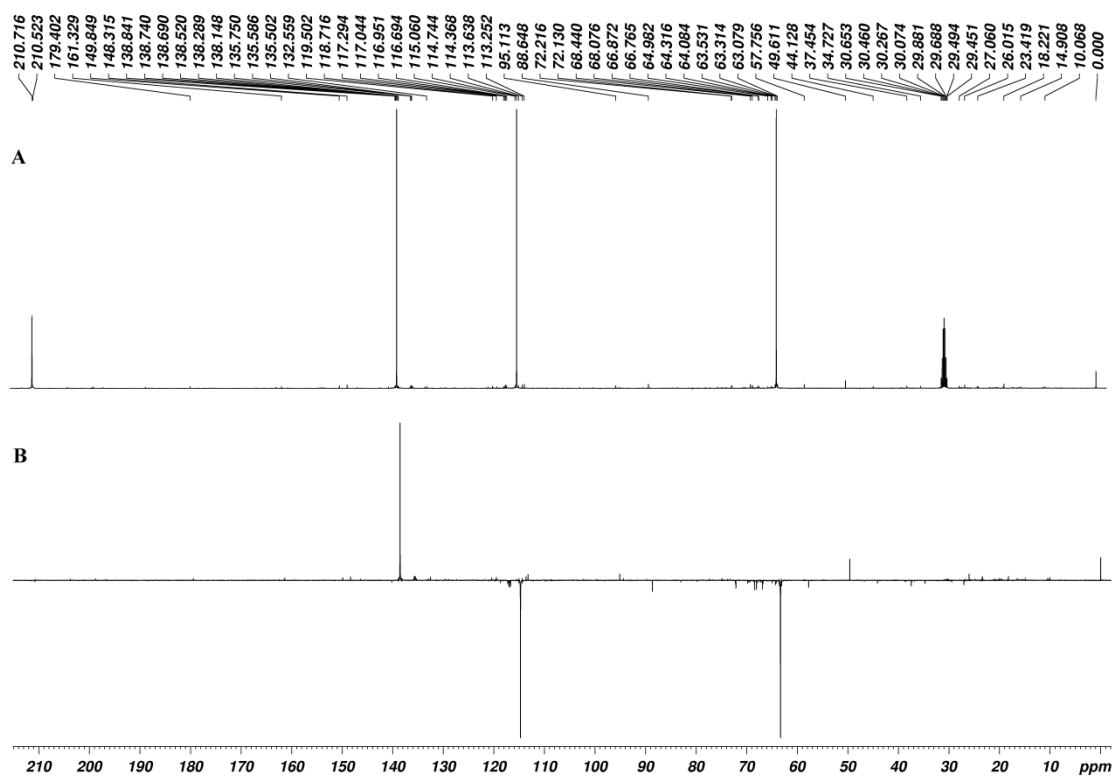


Figura C.17: (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 para a fração 4 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

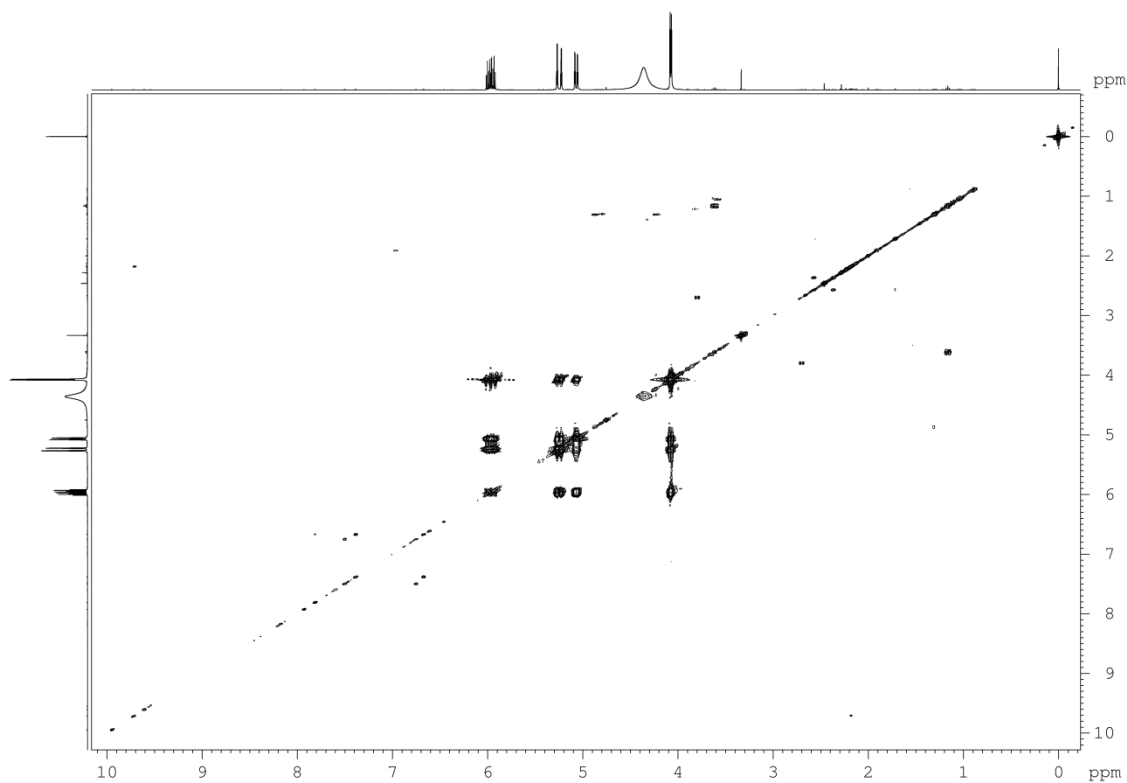


Figura C.18: Mapa de contornos COSY para a fração 4 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

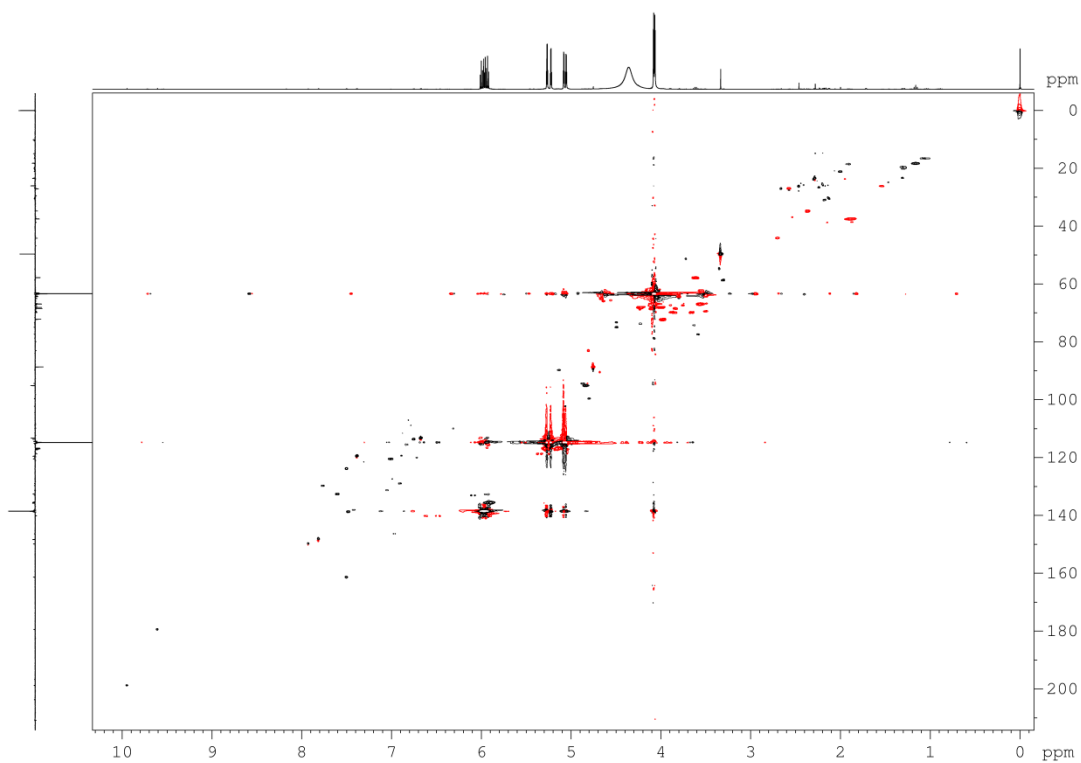


Figura C.19: Mapa de contornos HSQC para a fração 4 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

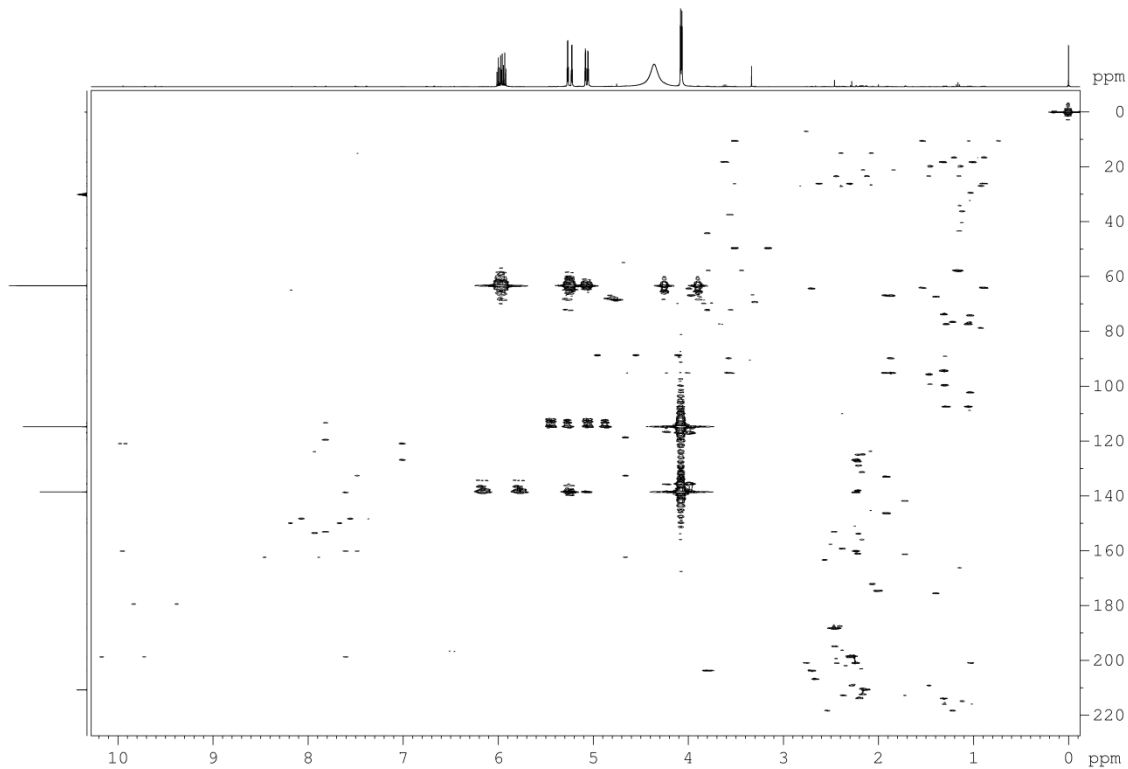


Figura C.20: Mapa de contornos HMBC para a fração 4 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

C.5 – Espectros da fração 5 do destilado do conjunto de produtos voláteis

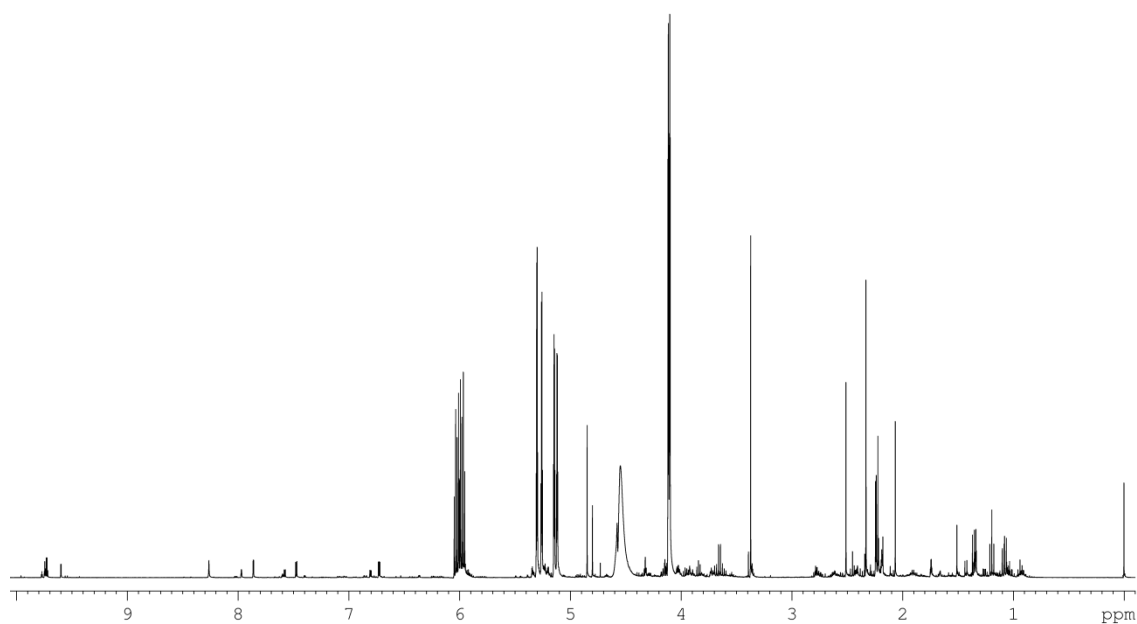


Figura C.21: Espectro de RMN de ^1H para a fração 5 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$.

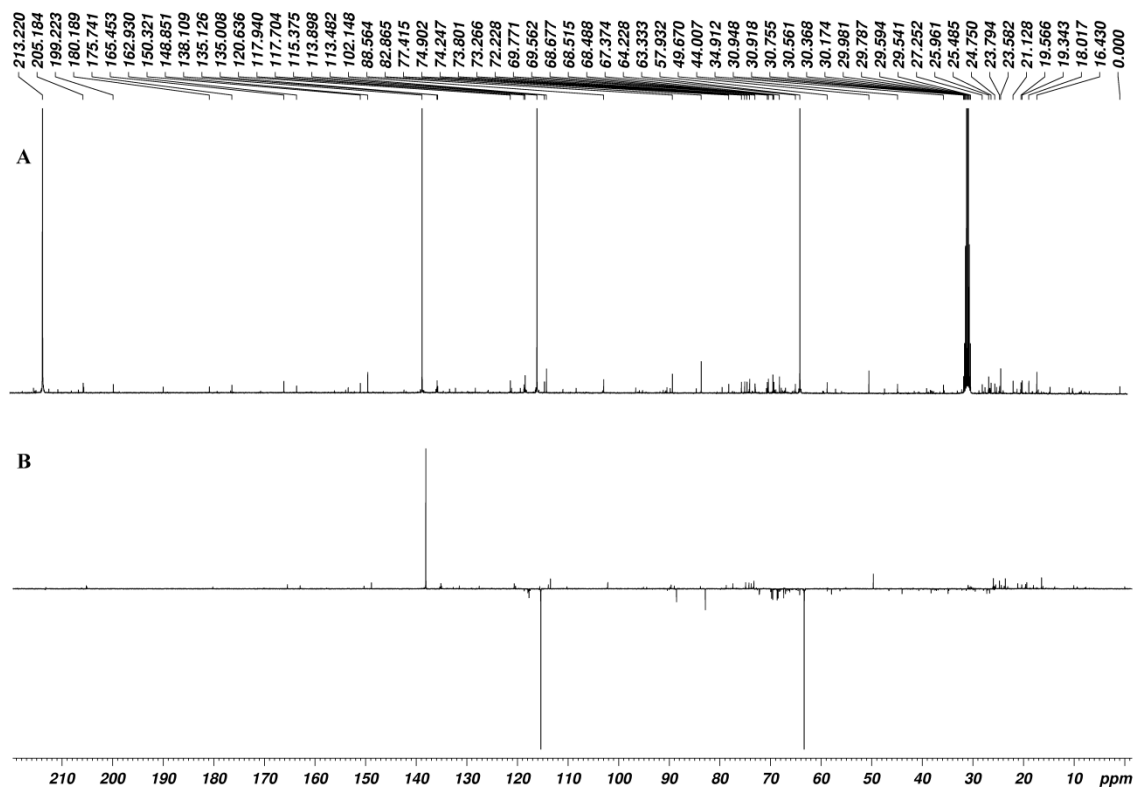


Figura C.22: (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 para a fração 5 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

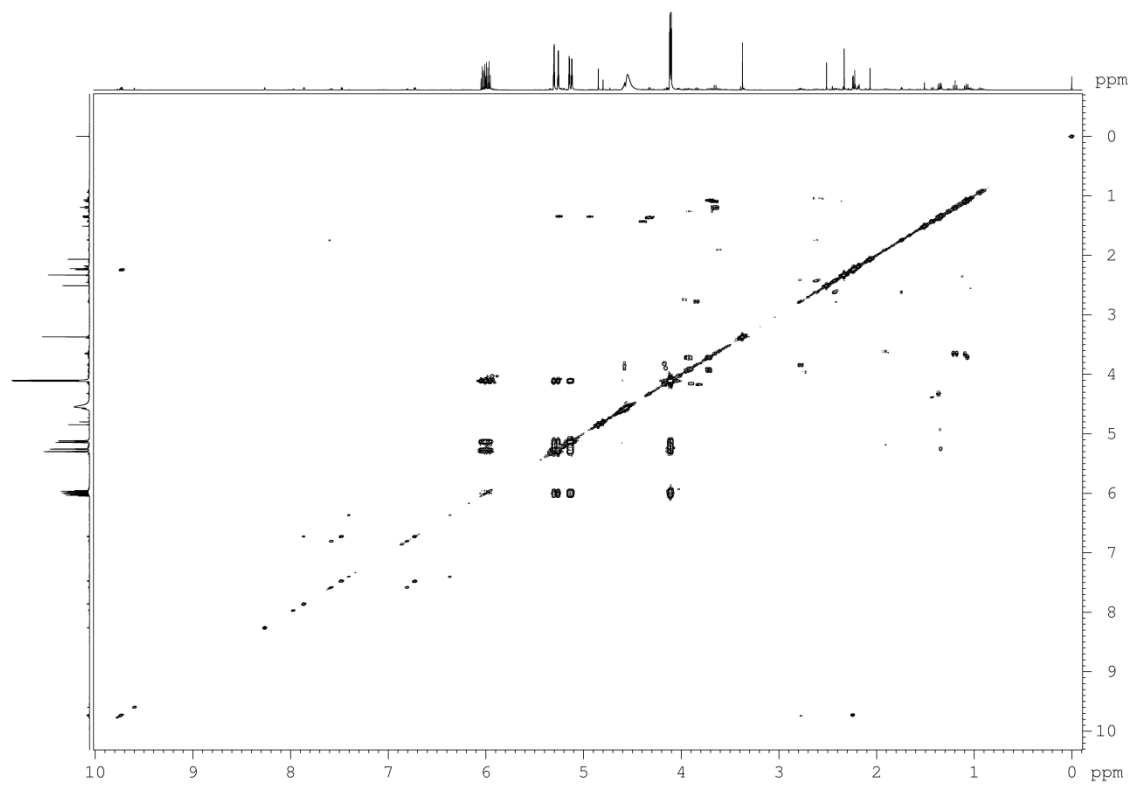


Figura C.23: Mapa de contornos COSY para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

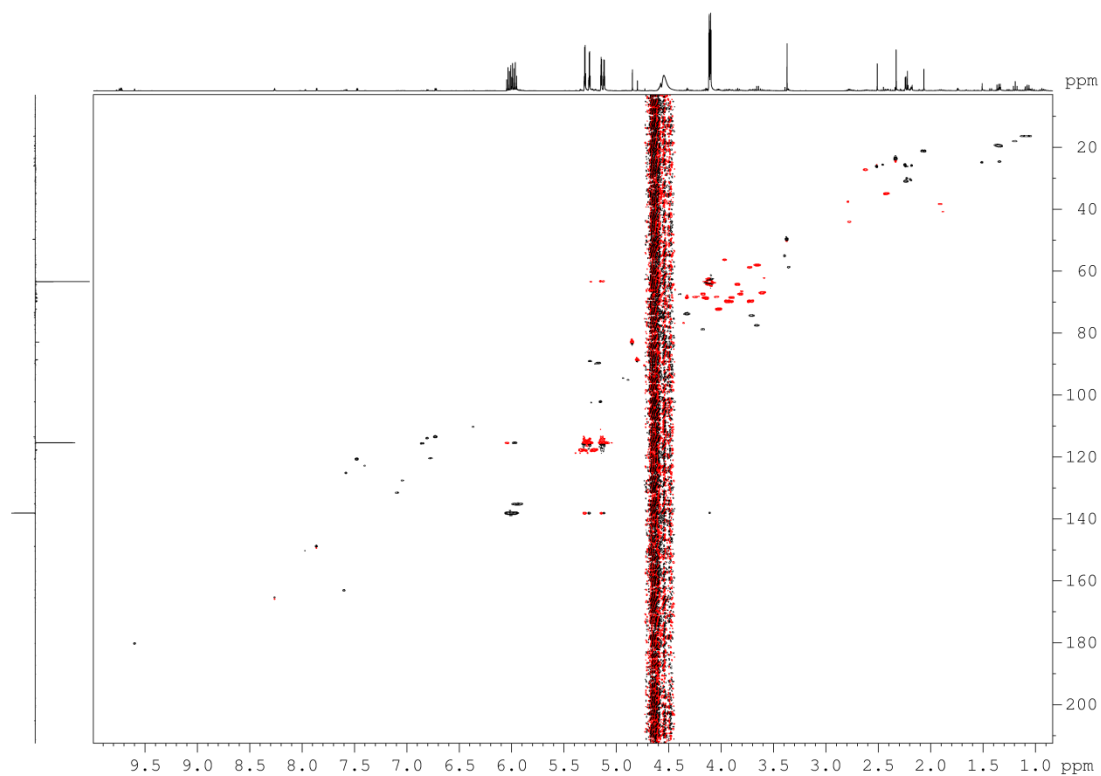


Figura C.24: Mapa de contornos HSQC para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

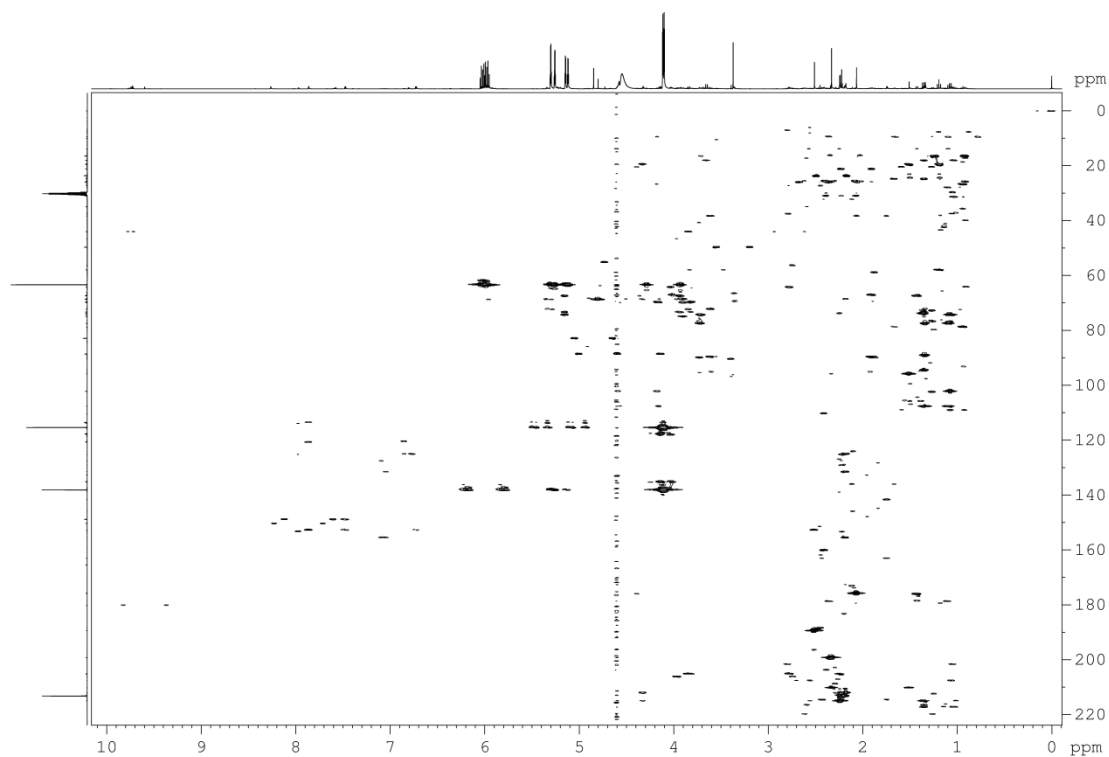


Figura C.25: Mapa de contornos HMBC para a fração 5 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

C.6 – Espectros da fração 6 do destilado do conjunto de produtos voláteis

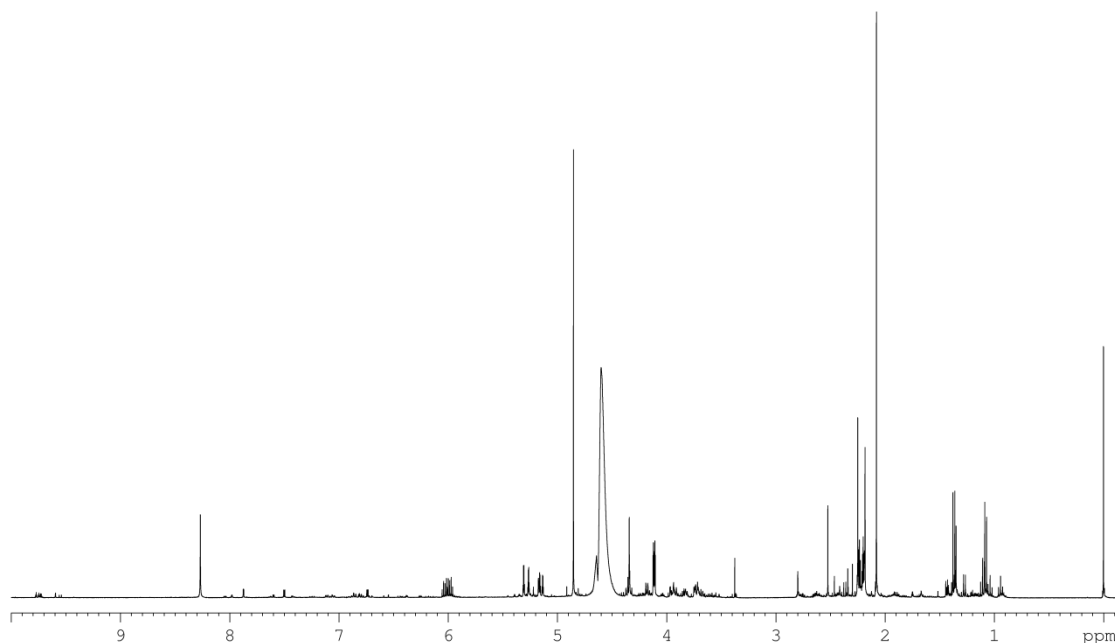


Figura C.26: Espectro de RMN de ^1H para a fração 6 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6). Transformação Lorentz-Gauss, $lb = -0,3$ e $gb = 0,5$.

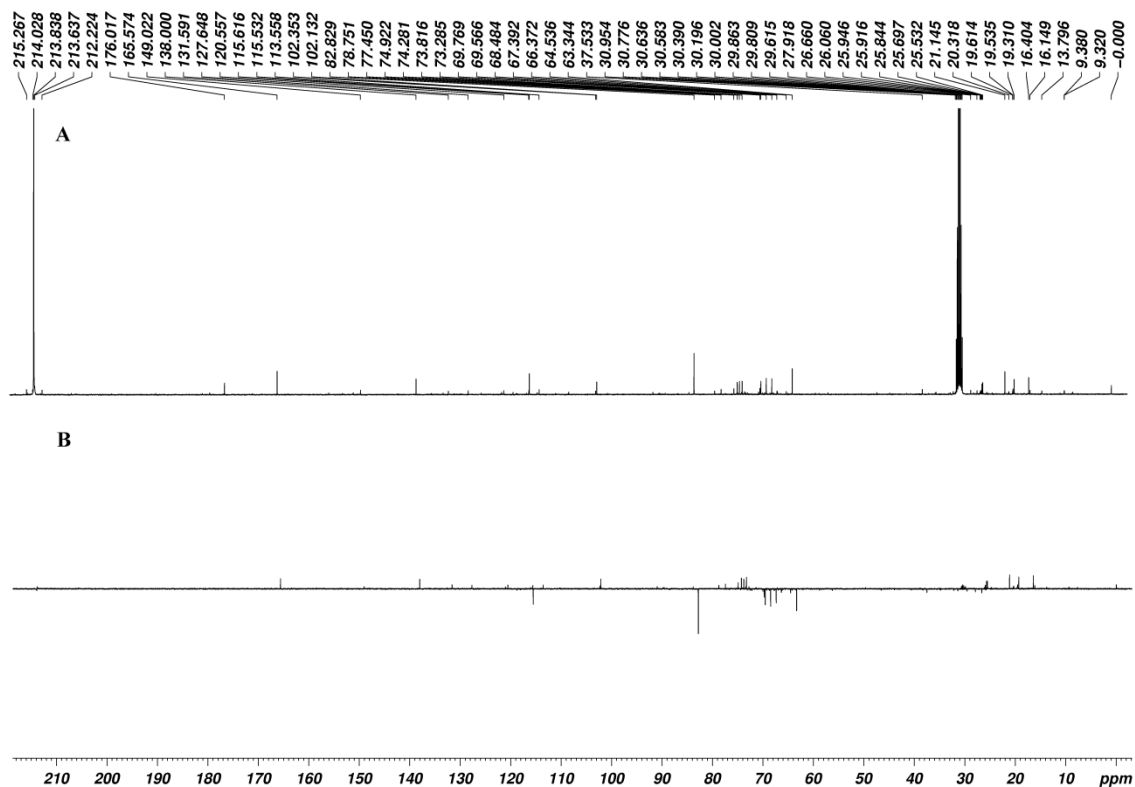


Figura C.27: (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 para a fração 6 do destilado do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

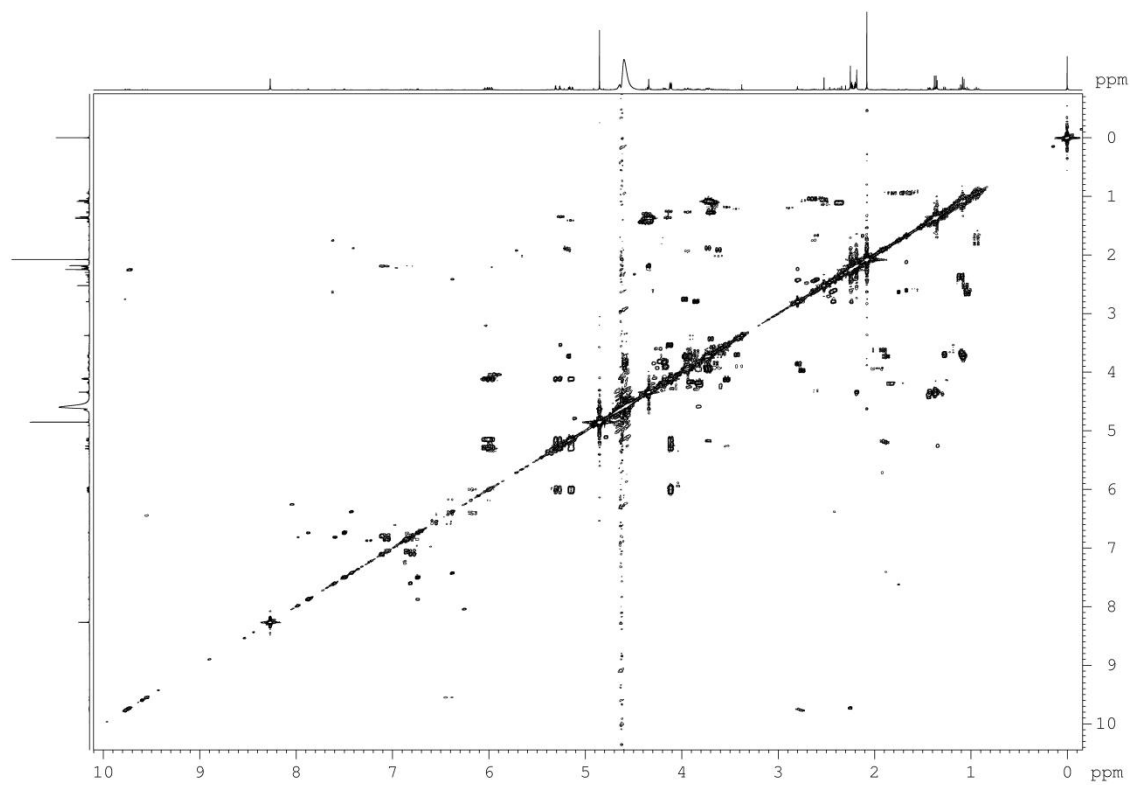


Figura C.28: Mapa de contornos COSY para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

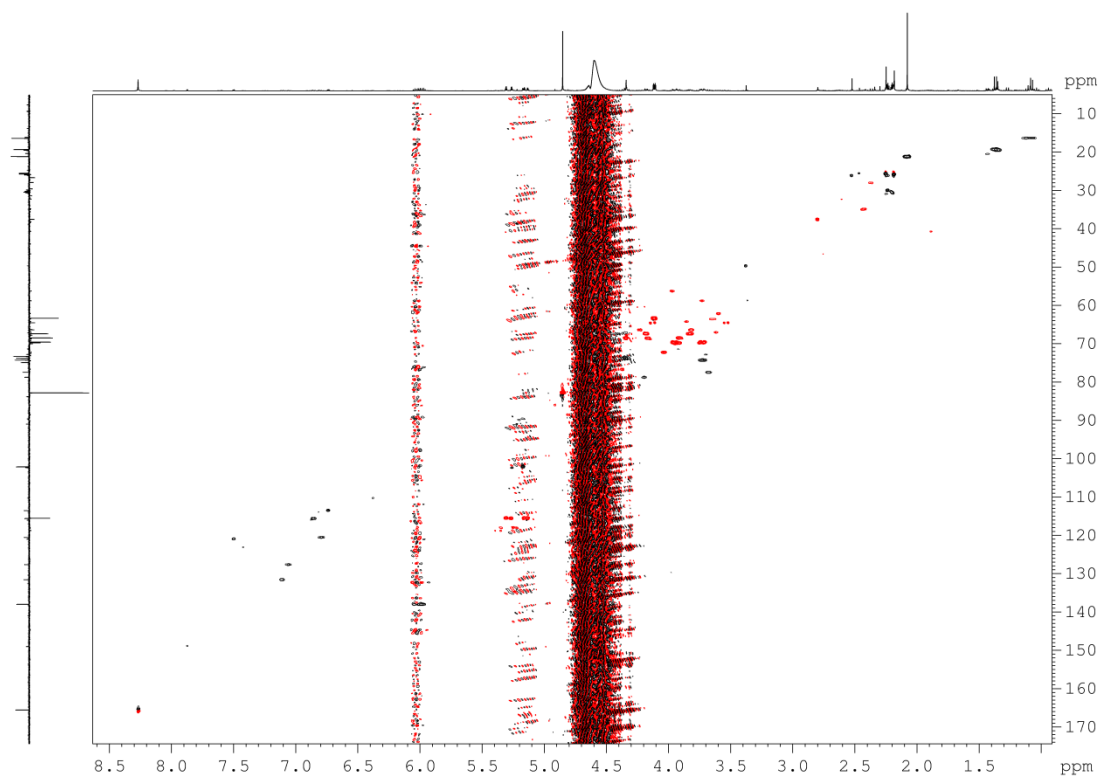


Figura C.29: Mapa de contornos HSQC para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

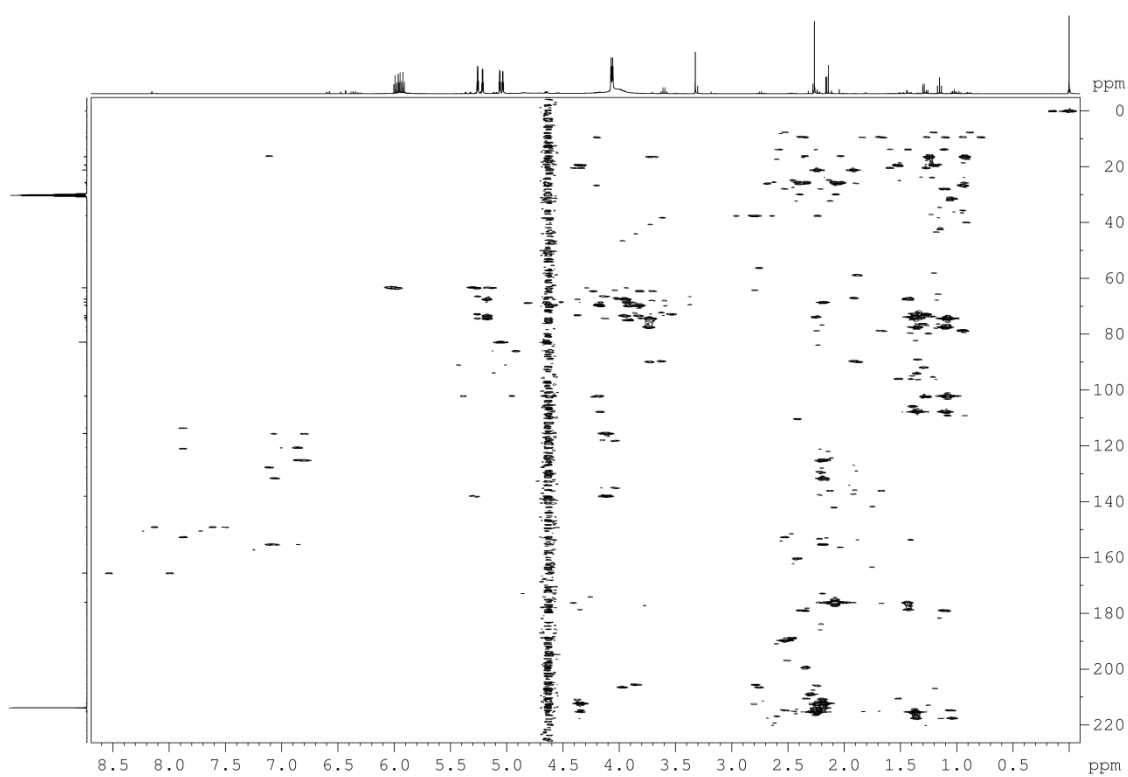


Figura C.30: Mapa de contornos HMBC para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

C.7 – Espectros da fração bruta do conjunto de produtos voláteis (conjunto de produtos voláteis não destilado).

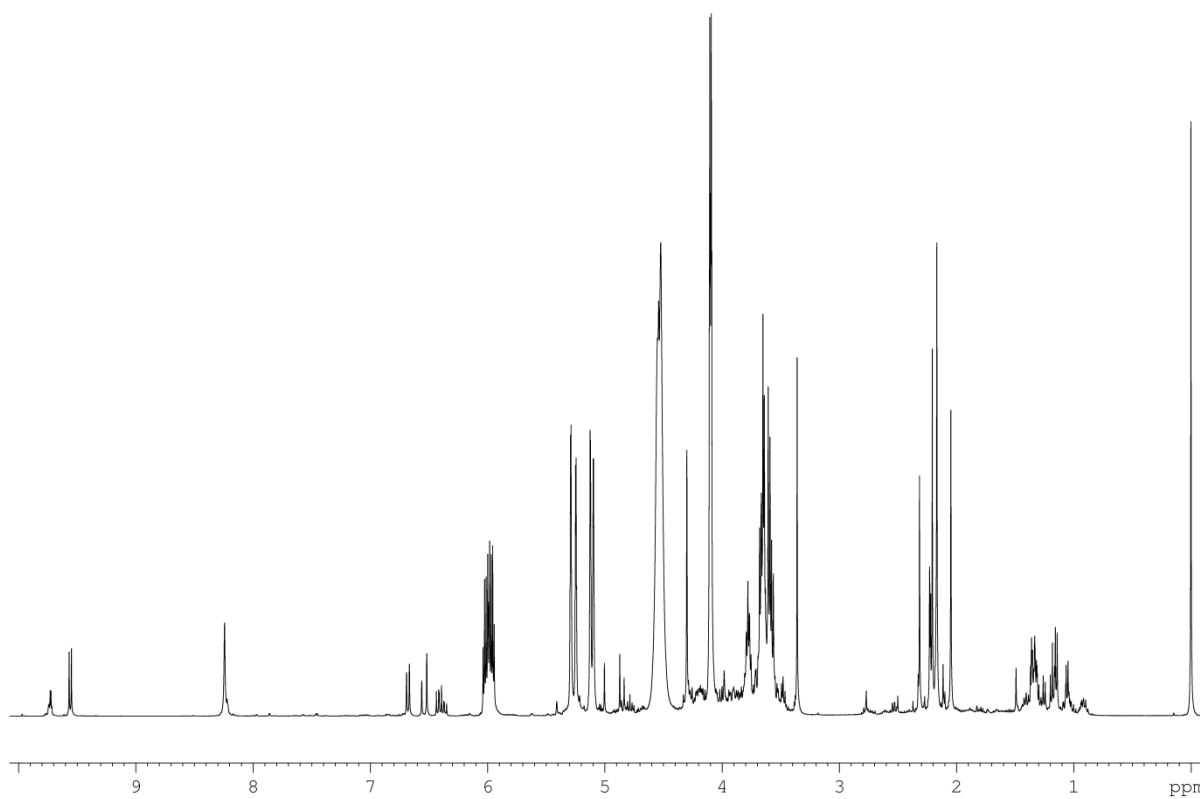


Figura C.31: Espectro de RMN de ¹H para o conjunto de produtos voláteis não destilado (400 MHz, 300 K, acetona-*d*₆). Transformação Lorentz-Gauss, *lb* = - 0,3 e *gb* = 0,5.

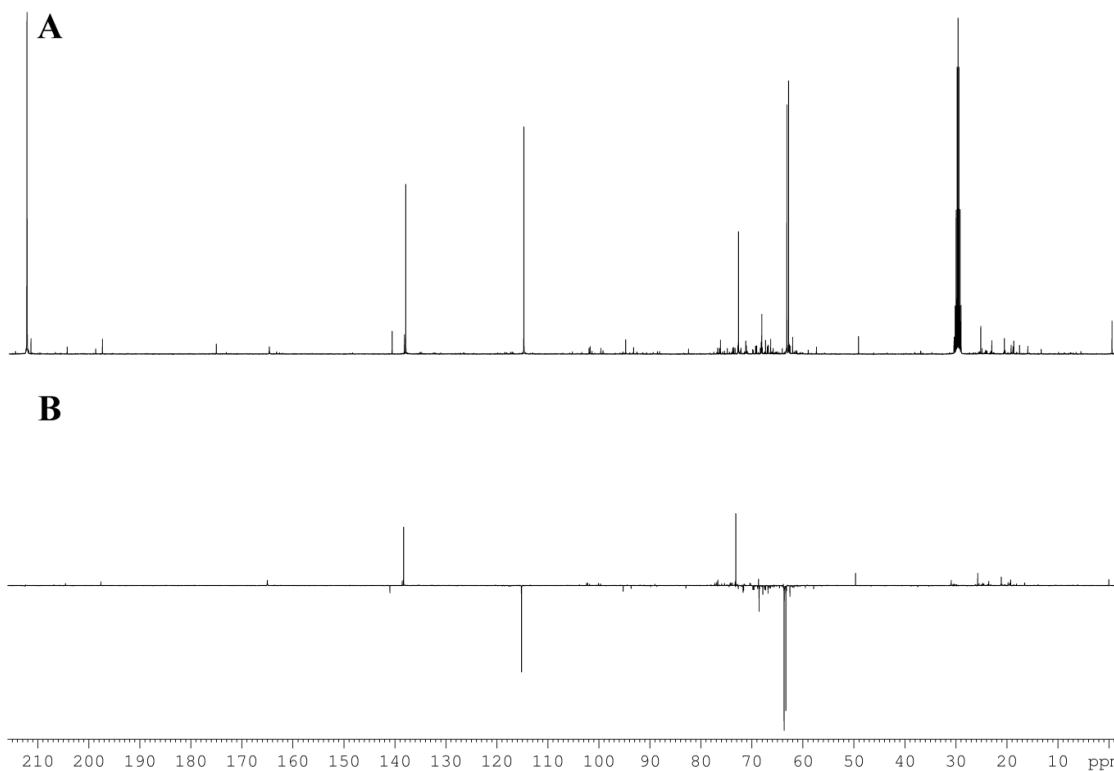


Figura C.32: (A) Espectro de RMN de ^{13}C e (B) subespectro de DEPT-135 para o conjunto de produtos voláteis não destilado (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

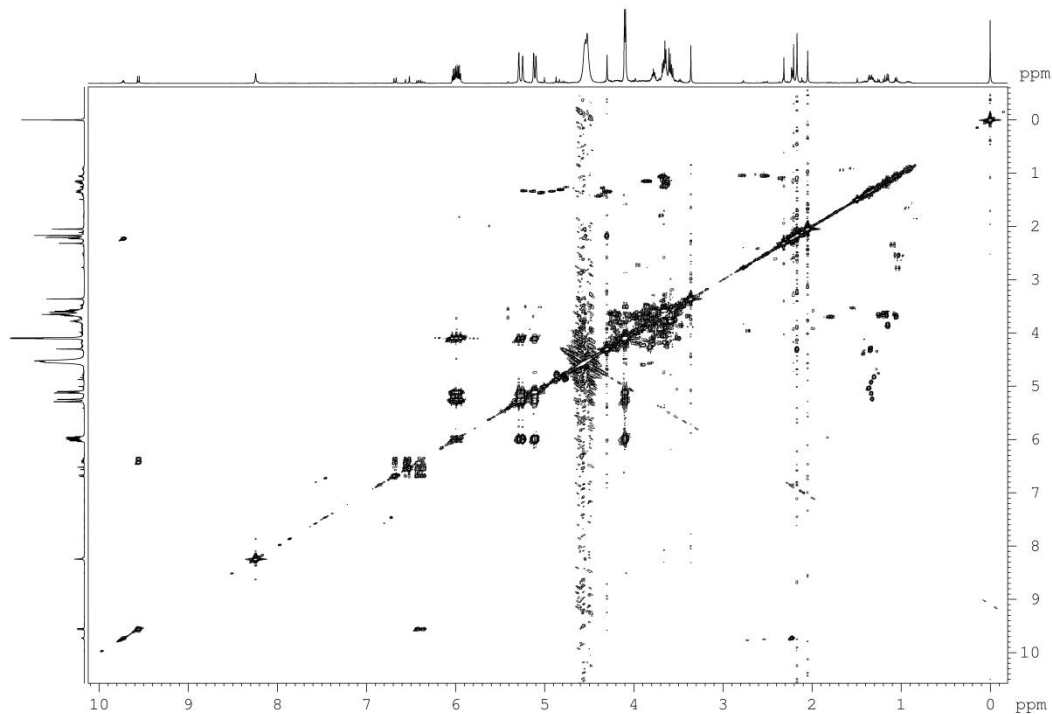


Figura C.33: Mapa de contornos COSY para a fração 6 do conjunto de produtos voláteis (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

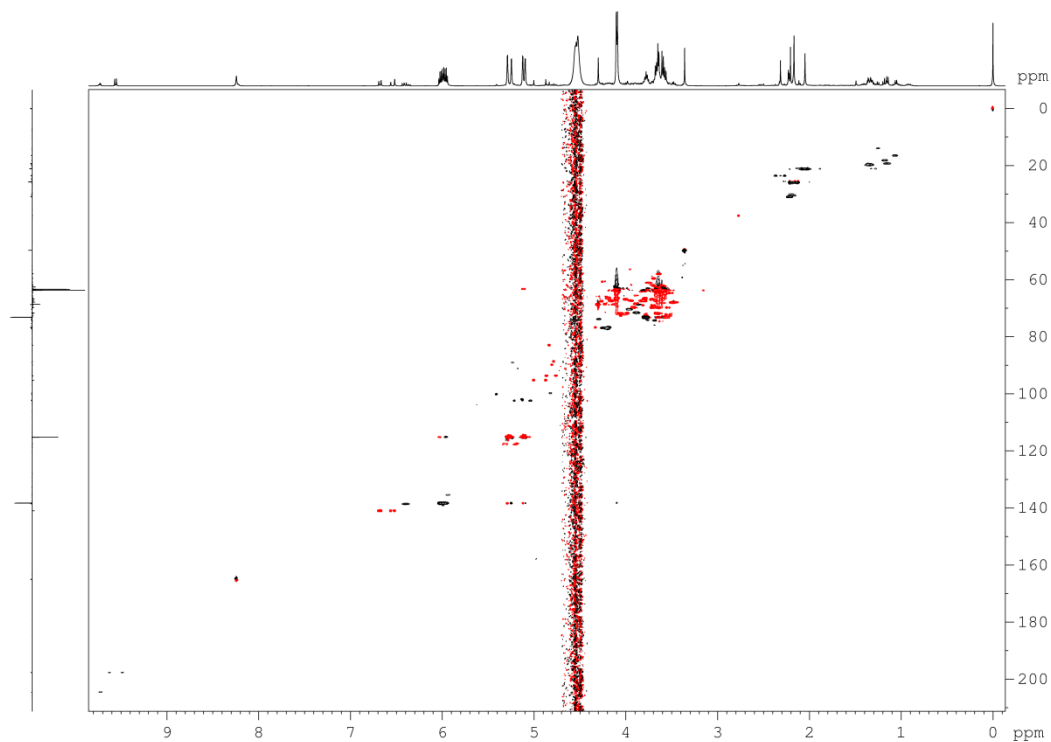


Figura C.34: Mapa de contornos HSQC para o conjunto de produtos voláteis não destilado (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).

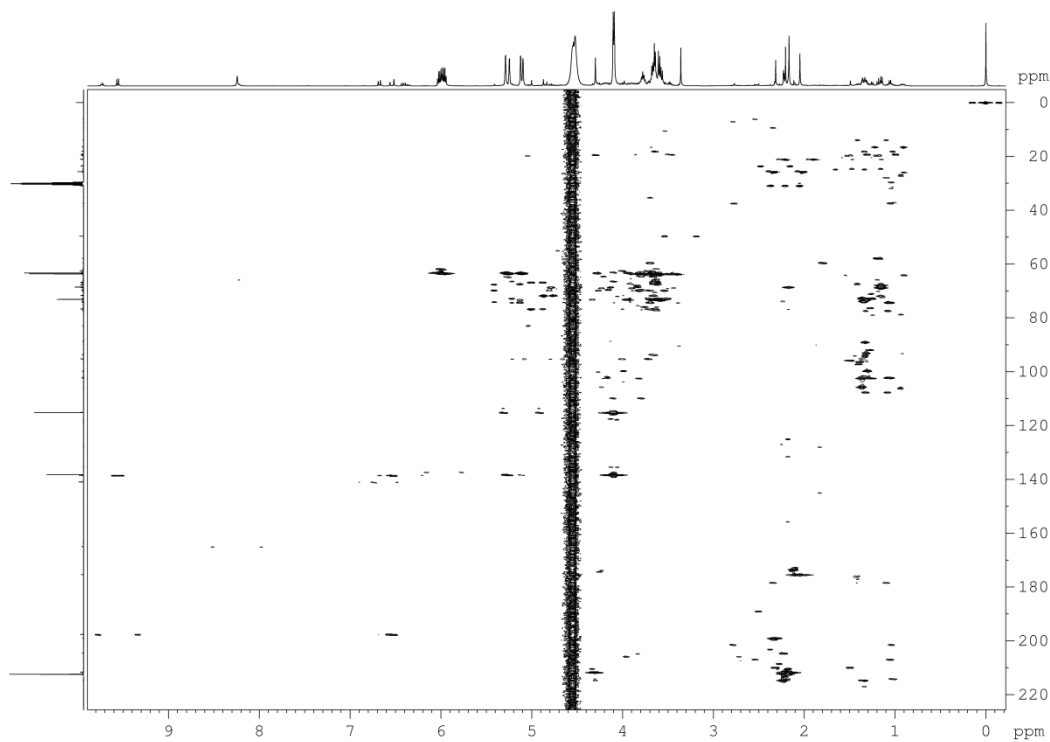


Figura C.35: Mapa de contornos HMBC para o conjunto de produtos voláteis não destilado (400 MHz, 300 K, acetona- d_6).