

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: 2011.09.27	(73) Titular(es): UNIVERSIDADE DO MINHO	
(30) Prioridade(s):	LARGO DO PAÇO 4704-553 BRAGA	PT
(43) Data de publicação do pedido: 2013.03.27	UNIVERSIDADE DE AVEIRO	PT
(45) Data e BPI da concessão: 2013.09.20 183/2013	UNIVERSIDADE DO PORTO	PT
	INSTITUTO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS	
	AGRÁRIAS E AGRO-ALIMENTARES	PT
	(72) Inventor(es):	
	JOSÉ ABRUNHEIRO DA SILVA CAVALEIRO	PT
	JOSÉ ANTÓNIO COUTO TEIXEIRA	PT
	ARTUR MANUEL SOARES DA SILVA	PT
	VERA LÚCIA MARQUES DA SILVA	PT
	LUÍS M. N. BELCHIOR F. SANTOS	PT
	(74) Mandatário:	
	ANABELA TEIXEIRA DE CARVALHO	
	AV. DA BOAVISTA, ED. OCEANUS, N.º 3265- 3.º ANDAR,	
	ESCR. 3.8-3.7 4100-137 PORTO	PT

(54) Epígrafe: **REACTOR PARA SÍNTESE QUÍMICA COM AQUECIMENTO ÓHMICO, MÉTODO E SUAS APLICAÇÕES**

(57) Resumo:

O PRESENTE INVENTO REFERE-SE A UM REACTOR COM AQUECIMENTO ÓHMICO PARA SÍNTESE QUÍMICA. ESTE MÉTODO DE AQUECIMENTO TEM APLICAÇÃO DESDE A SÍNTESE ORGÂNICA À INORGÂNICA, PREPARAÇÃO DE MATERIAIS ORGANO-METÁLICOS, SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS E DE POLÍMEROS. A PRESENTE INVENÇÃO DIMINUI O CONSUMO DE ENERGIA E AUMENTA O RENDIMENTO DAS REACÇÕES DE SÍNTESE QUÍMICA, POR MEIO DE UM REACTOR PARA SÍNTESE QUÍMICA, E RESPECTIVO MÉTODO, O QUAL COMPREENDE: - UM DEPÓSITO PARA OS REAGENTES (1), O QUAL CONTÉM PELO MENOS UMA TUBULADURA LATERAL (1A); - UMA TAMPA (3), ESTA TAMPA DEVERÁ SER DE PREFERÊNCIA RESISTENTE A ATAQUES QUÍMICOS E A SOLVENTES ORGÂNICOS; - DOIS ELÉCTRODOS (3A,3B) PARA PRODUZIR AQUECIMENTO ÓHMICO DO MEIO REACCIONAL, CONFIGURADOS PARA PRODUZIR UMA CORRENTE ELÉCTRICA COM FREQUÊNCIA SUPERIOR A 15 KHZ. O PRESENTE INVENTO É APLICÁVEL, NA INDÚSTRIA QUÍMICA E NA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA EM PARTICULAR EM PROCESSOS DE SÍNTESE QUÍMICA.

RESUMO

"REACTOR PARA SÍNTESE QUÍMICA COM AQUECIMENTO ÓHMICO, MÉTODO E SUAS APLICAÇÕES"

O presente invento refere-se a um reactor com aquecimento óhmico para síntese química. Este método de aquecimento tem aplicação desde a síntese orgânica à inorgânica, preparação de materiais organo-metálicos, síntese de nanopartículas e de polímeros.

A presente invenção diminui o consumo de energia e aumenta o rendimento das reacções de síntese química, por meio de um reactor para síntese química, e respectivo método, o qual compreende:

- um depósito para os reagentes (1), o qual contém pelo menos uma tubuladura lateral (1a);
- uma tampa (3), esta tampa deverá ser de preferência resistente a ataques químicos e a solventes orgânicos;
- dois eléctrodos (3a,3b) para produzir aquecimento óhmico do meio reaccional, configurados para produzir uma corrente eléctrica com frequência superior a 15 KHz.

O presente invento é aplicável, na indústria química e na indústria farmacêutica em particular em processos de síntese química.

DESCRIÇÃO

“REACTOR PARA SÍNTESE QUÍMICA COM AQUECIMENTO ÓHMICO, RESPECTIVO MÉTODO E SUAS APLICAÇÕES”

Domínio técnico da invenção

A presente invenção diz respeito a um reactor para síntese química com aquecimento óhmico, métodos de produção e suas aplicações. Este reactor poderá ser utilizado em síntese química orgânica e inorgânica, na preparação de materiais organo-metálicos, síntese de nanopartículas e de polímeros.

O aquecimento óhmico surge como um processo de aquecimento alternativo para síntese química, em particular em meio aquoso, com potenciais vantagens em termos de desempenho relativamente ao aquecimento clássico (banho de óleo) e ao aquecimento com radiação microondas.

Estado da técnica

Em muitos processos químicos, o consumo de energia para aquecimento e refrigeração é um importante efeito adverso do ponto de vista económico e ambiental. Para superar esse problema, é altamente desejável desenvolver processos de aquecimento eficientes que utilizem a energia de forma mais rentável. Em particular, a utilização da radiação microondas para aquecimento directo das reacções químicas tem vindo a tornar-se uma técnica cada vez mais popular na comunidade científica. As principais vantagens desta tecnologia são o encurtamento do tempo de reacção e a obtenção dos produtos desejados em rendimentos mais elevados. No entanto, existem algumas limitações importantes que continuam sem solução e que estão relacionadas com a existência de “efeitos não térmicos” dos

aparelhos de microondas, a baixa eficiência do magnetrão na conversão de energia eléctrica em energia microondas (da ordem de 50-60%), o escalamento para a grande escala industrial e o uso de solventes que absorvem pouco a radiação microondas [1]. Por outro lado, a sustentabilidade dos processos químicos exige o estabelecimento de novas rotas de síntese menos poluentes, recorrendo por exemplo a reagentes ou solventes menos tóxicos. Aliás um dos desafios actuais da indústria química é a redução da utilização de solventes orgânicos. Neste contexto, as reacções químicas em meio aquoso despertam um grande interesse porque a água é um solvente não tóxico, não inflamável e relativamente disponível a baixo custo [2,3]. A água é um excelente dissipador de calor devido à sua grande capacidade térmica, tornando os processos exotérmicos mais seguros e mais selectivos, especialmente quando eles são realizados em grande escala [2,3]. Em segundo lugar, as reacções de substratos insolúveis em água normalmente levam à formação de produtos insolúveis em água. Em tais casos, o isolamento dos produtos das reacções envolve simplesmente a filtração de produtos sólidos (ou separação de fases, no caso de líquidos). Finalmente, a crescente lista de exemplos em que as reacções realizadas na água, são não só mais rápidas mas também mais selectivas (quer quimio-, régio-, ou enantiosselectivas), ressalta a importância da intensificação da procura de novos processos para efectuar reacções em água [2,3].

Até recentemente o aquecimento de misturas reaccionais à escala laboratorial era tipicamente realizado em mantas de aquecimento ou em banhos de óleo em placas de aquecimento, muitas delas em refluxo onde a temperatura da reacção é controlada pelo ponto de ebulição do solvente. Esta forma

tradicional de aquecimento é um método bastante lento e ineficiente para transferir energia para uma mistura reaccional, pois apresenta uma elevada inércia térmica, uma vez que depende de processos de condução e convecção do calor e da condutividade térmica dos diferentes materiais através dos quais o calor tem de penetrar, o que resulta muitas vezes numa temperatura do vaso de reacção superior à da mistura reaccional. Embora este método de aquecimento continue a ser usado, tem sido substituído pela utilização da radiação microondas para aquecimento directo das reacções químicas. Esta técnica tem como principais vantagens o encurtamento do tempo de reacção e a obtenção dos produtos desejados com rendimentos mais elevados. No entanto, existem algumas limitações importantes que continuam sem solução. Uma delas está relacionada com a eficiência energética dos aparelhos de microondas; alguns estudos demonstraram que no caso de refluxo em vaso aberto, o aquecimento com radiação microondas consome significativamente mais energia do que as técnicas de aquecimento clássico (manta de aquecimento ou banho de óleo), o que se deve em grande parte à baixa eficiência do magnetron na conversão de energia eléctrica em energia microondas (da ordem de 50-60%). Estes estudos mostraram também que os consumos de energia no aquecimento com radiação microondas dependem da natureza do solvente, mais precisamente do seu momento dipolar, que afecta as características de absorção de radiação pela mistura reaccional, e do seu ponto de ebulição, bem como da escala de operações - à escala laboratorial (5-200 mmol de reagentes num volume de 4-300 ml) [4]. O aquecimento com radiação microondas pode não ser exequível, por exemplo se a reacção requer um solvente apolar, cuja absorção da radiação microondas é limitada, a não ser que os reagentes,

catalisadores, etc., sejam polares e proporcionem a absorção, ou então que se possa usar um agente passivo, fortemente absorvente (por exemplo uma vareta de carboneto de silício inserida no reactor), que provoque o aquecimento [4]. Outra desvantagem a registar é o escalamento do aquecimento com radiação microondas para a grande escala industrial que é bastante problemático - nunca foi feito e o escalamento directo é provavelmente impossível de realizar, devido à profundidade de penetração da radiação microondas em meios absorventes ser limitada, além de que a questão da segurança levantaria também problemas. Até ao momento o escalamento foi realizado apenas à escala laboratorial, da ordem de algumas gramas para centenas de gramas ou, em reactores de fluxo, para a escala intermédia de alguns quilogramas, mas com estes últimos reactores não é possível a realização de reacções sem solvente [4]; por outro lado, os reactores de fluxo são naturalmente abertos, pelo que também não possibilitam o aquecimento em vaso selado. Deste modo, o escalamento de situações em que o uso de radiação microondas teve mais êxito no laboratório parece problemático e o escalamento para quantidades maiores (instalação piloto ou industrial) só poderá ser realizado por replicação de reactores, provavelmente de fluxo contínuo [4]. A tecnologia envolvida na concepção dos aparelhos de microondas faz com que o elevado custo de investimento seja uma desvantagem desta tecnologia. Os aparelhos de microondas usados hoje em dia têm elevados padrões de segurança no que diz respeito à compatibilidade da radiação electromagnética, mas isso torna-os de uso mais limitado para reacções químicas. O controlo e fixação dos parâmetros de reacção são limitados à entrada de energia e ao tempo de radiação. Por vezes as medidas de pressão e temperatura são muito problemáticas. Isso torna a

comparação com as condições de reacção clássicas difícil e leva a especulações sobre a existência de "efeitos não térmicos" ou também chamados efeitos microondas nas reacções químicas.

Sumário da invenção

O presente invento refere-se a um reactor com aquecimento óhmico para síntese química. Este método de aquecimento tem aplicação desde a síntese orgânica à inorgânica, preparação de materiais organo-metálicos, síntese de nanopartículas e de polímeros.

Um dos objectos da presente invenção é descrever um reactor para síntese química o qual compreende:

- um depósito para os reagentes (1), em que a mistura reaccional é condutora e/ou aquosa, o qual contém pelo menos uma tubuladura lateral (1a), que permite o controlo da reacção e/ou a adição de reagentes ao longo da reacção;
- uma tampa (3), esta tampa deverá ser de preferência resistente a ataques químicos e a solventes orgânicos;
- dois eléctrodos (3a,3b) para produzir aquecimento óhmico do meio reaccional, configurados para produzir uma corrente eléctrica com frequência superior a 15 KHz, de preferência entre 15-40 kHz, ainda mais de preferência 15-35 KHz, ainda mais de preferência de 20-25 kHz.

Os problemas resolvidos pela presente invenção são diminuir o consumo energético em reacções de síntese química e ainda aumentar o rendimento das referidas reacções.

O meio reaccional é de preferência aquoso e/ou condutor, sendo que em alguns casos poderá ser adicionado um electrólito ao meio reaccional para o tornar condutor.

Numa realização mais preferencial, os eléctrodos (3a,3b) poderão estar fixos à tampa do reactor objecto da presente invenção.

Numa realização ainda mais preferencial, os referidos eléctrodos (3a,3b) poderão apresentar geometria rectangular e/ou estarem posicionados paralelamente entre si e/ou mantidos a uma distância fixa um do outro, sendo a distância mínima entre os eléctrodos (3a,3b) de preferência 10 mm.

Numa outra realização preferencial, o depósito (1) de reagentes é transparente, de forma a permitir a visualização e controlo da reacção ao longo do tempo.

Numa outra realização preferencial, o depósito (1) do reactor objecto da presente invenção possui adicionalmente uma segunda entrada lateral (1b; condensador) a qual permite a condensação do solvente em refluxo.

Numa outra realização ainda mais preferencial o reactor para síntese química objecto da presente invenção possui ainda sistemas periféricos de controlo. Os sistemas periféricos compreendem pelo menos um dos seguintes elementos:

- um amplificador de potência (6), ao qual está ligado um gerador de sinal (7), aos quais estão ligados um multímetro (8),
- um condutivímetro,

- sensores de temperatura,
- sensores de pressão/volume.

Numa realização ainda mais preferencial, os sistemas poderão estar isoladamente ou no seu conjunto ligados a um sistema de aquisição de dados.

Numa outra realização ainda mais preferencial o reactor para síntese química objecto da presente invenção possui ainda um dispositivo de paragem de emergência.

Numa outra realização ainda mais preferencial do reactor para síntese química objecto da presente invenção a tampa (3) possui ainda uma sonda para monitorização de temperatura (5).

Numa outra realização ainda mais preferencial do reactor para síntese química objecto da presente invenção, os eléctrodos (3a, 3b) poderão ser de aço inox ou titânio ou platina ou platina/ródio ou suas misturas.

Numa outra realização ainda mais preferencial, o reactor é constituído por um depósito (1), uma estrutura de suporte e sistemas periféricos. O depósito (1) é cilíndrico com pelo menos duas saídas laterais. O reactor é fixo sobre uma placa de agitação (2), que serve também de estrutura de suporte. O reactor é fechado com uma tampa de encaixe (3) na qual estão acoplados dois eléctrodos (3a, 3b) fixados a varões (4a, 4b). Na tampa está ainda acoplada uma sonda para monitorização de temperatura (5). Os eléctrodos estão em contacto directo com o material a aquecer e a aplicação de uma tensão alterna de elevada frequência nos eléctrodos

leva à passagem de corrente eléctrica. A energia eléctrica é dissipada directamente no reactor, por efeito óhmico.

Os sistemas periféricos incluem um amplificador de potência (6), ao qual está ligado o gerador de sinal (7), e um multímetro (8). O reactor pode ainda ter acoplado um medidor de condutividade e um dispositivo de paragem de emergência sendo a aquisição de dados feita por um computador ao qual estão ligados o multímetro, o controlador de temperatura e o condutivímetro.

É ainda objecto da presente invenção a descrição de um método para síntese química o qual compreende um sistema de aquecimento óhmico da mistura reaccional através de eléctrodos (3a, 3b) em contacto directo com a mistura reaccional ao fazer passar, no seu interior, uma corrente eléctrica com frequência superior a 15 KHz, de preferência de entre 15-40 kHz, ainda mais de preferência 15-35 KHz, ainda mais de preferência de 20-25 kHz. Este método é adequado para reacções em meio aquoso nas quais os produtos da reacção insolúveis em água são facilmente separados do solvente por filtração. Quando o aquecimento óhmico se processa num meio reaccional não condutor será necessário acrescentar um electrólito forte (isto é uma substância que está completamente ionizada em solvente), como por exemplo cloreto de sódio.

Numa realização preferencial do método de aquecimento óhmico objecto da presente invenção, para reacções em meio aquoso e nas quais os produtos da reacção são insolúveis em água estes são facilmente separados do solvente por filtração.

O reactor para síntese química e o método de síntese química objecto da presente invenção poderá ser utilizado em síntese química orgânica e inorgânica, na preparação de materiais organo-metálicos, síntese de nanopartículas e de polímeros, como por exemplo

- em transformações químicas,
- reacções de cicloadição, reacções de *N*- e *O*-alquilação, outras reacções de funcionalização de *N*-, *O*-, *S*- (por exemplo, reacções de acilação ou arilação),
- reacções de protecção e desprotecção, descarboxilações;
- reacções de hidrólise ácida ou básica de amidas e ésteres, reacções de substituição nucleofílica, reacções de acoplamento de Heck, Suzuki e Sonogashira e outras reacções catalisadas por metais de transição (por exemplo, reacções de Stille, Negishi, Hiyama, Kumada e Buchwald-Hartwig);
- reacções de condensação (por exemplo reacção de Knoevenagel ou de Ullmann);
- reacções multicomponente, reacções radicalares, reacções de polimerização, reacções de adição conjugada, reacções de acoplamento oxidativo ou redutivo e rearranjos, entre outras.

Assim sendo, a presente invenção é aplicável, na indústria química e na indústria farmacêutica em particular em processos de síntese química.

A simplicidade de concepção e custo do reactor, a sua baixa capacidade calorífica e inércia térmica, a possibilidade de um aquecimento rápido e uniforme, a elevada eficiência energética, a fácil manutenção e manuseamento do reactor, assim como a possibilidade de monitorização e acompanhamento visual da evolução da reacção e de adição de reagentes durante o decurso da reacção, tornam a utilização deste reactor em síntese química uma opção vantajosa e versátil.

Descrição geral da invenção

O presente invento refere-se a um reactor com aquecimento óhmico e à aplicação deste método de aquecimento em síntese química, em particular em meio aquoso.

O processo de aquecimento óhmico difere do aquecimento clássico e do aquecimento com radiação microondas desde já pela presença de eléctrodos em contacto com o meio reaccional. Além disso é possível variar a frequência aplicada e não há restrições relativamente à forma de onda utilizada embora normalmente seja sinusoidal.

No reactor com aquecimento óhmico o calor é gerado no interior do reactor porque a mistura reaccional funciona como resistência eléctrica, dando-se a conversão da energia eléctrica em energia térmica com uma elevada eficiência (em alguns casos cerca de 90%). O aquecimento é rápido e uniforme (temperatura homogénea), pois o processo apresenta uma inércia térmica muito baixa, uma vez que não depende de processos de convecção e condução de calor. Como o calor é gerado no interior do reactor, o escalamento do processo para a escala piloto ou mesmo para a escala industrial não parece problemático nem deverá apresentar as limitações do

microondas, pois não depende da capacidade de penetração da radiação no interior do reactor tal como acontece no aquecimento com radiação microondas. A extensão do aquecimento é regulada apenas pela uniformidade espacial da condutividade eléctrica ao longo de todo o meio reaccional e pelo tempo de permanência no reactor.

O aquecimento óhmico é um método de aquecimento no qual a mistura reaccional (material a aquecer), que funciona como uma resistência eléctrica, é aquecida pela passagem, no seu interior, de corrente eléctrica. A energia eléctrica é dissipada em calor com uma eficiência energética muito elevada, o que resulta num aquecimento rápido e uniforme (temperatura homogénea) e num aumento do movimento das espécies carregadas. Por exemplo, para reacções em água, o tempo que a mistura reaccional demora a entrar em ebulição (100°C), dependendo da condutividade do meio reaccional, pode variar entre 30 segundos e 3 minutos. O tempo que a reacção permanece no reactor a 100°C depende do tipo de reacção. Este processo de transferência de energia depende da impedância eléctrica do meio e da tensão aplicada. Tal como no aquecimento com radiação microondas, a energia eléctrica é transformada em energia térmica. No entanto, ao contrário do aquecimento com radiação microondas, a profundidade de penetração é virtualmente ilimitada e a extensão do aquecimento é regulada apenas pela uniformidade espacial da condutividade eléctrica ao longo de todo o meio reaccional e do tempo de permanência no reactor óhmico. Deste modo, o escalamento directo do aquecimento óhmico para a escala piloto ou até mesmo para a escala industrial não deverá apresentar as limitações e/ou dificuldades que o aquecimento com radiação microondas apresenta. Consegue-se ainda reduzir os tempos de reacção e aumentar a eficiência

energética das reacções químicas, obtendo-se em muitos casos um rendimento da síntese muito superior ao obtido em condições clássicas (Figura 6). Relativamente à redução dos tempos de reacção e para os casos já estudados conseguem-se reduções de 72 vezes. A reacção de *N*-alquilação que em condições clássicas demora 720 min. foi efectuada no aquecimento óhmico em apenas 10 minutos. Quanto ao aumento da eficiência energética este deve-se ao facto de o processo ter uma inércia térmica muito baixa o que minimiza as perdas de calor e também à rapidez e uniformidade do aquecimento o que permite aquecer a mistura reaccional rapidamente e obter os produtos desejados em tempos de reacção mais curtos. Dependendo da reacção que se está a efectuar o rendimento pode ser superior a 75%. Por exemplo nos resultados apresentados na patente temos rendimentos de 80 e de 95%, aproximadamente. Comparando com os rendimentos obtidos em condições clássicas, por exemplo na reacção de Suzuki, para o mesmo tempo de reacção, em aquecimento óhmico o rendimento obtido é quase o dobro do rendimento obtido em condições clássicas. Em alguns casos o rendimento de síntese é similar mas a reacção é muito mais rápida no aquecimento óhmico. Isto é evidente na reacção de *N*-alquilação de aminas que em condições clássicas demora 720 minutos e o rendimento é de 55% e no aquecimento óhmico a reacção demora apenas 10 min sendo o rendimento de 68%. Este processo é, por isso, economicamente viável e ambientalmente sustentável uma vez que usa apenas electricidade.

Este reactor com aquecimento óhmico está especialmente indicado para sínteses em meio aquoso, cujo meio reaccional seja electricamente condutor como é o caso das soluções aquosas de ácidos, bases ou sais. A sua aplicação a meios

não condutores pode ser conseguida pela adição de uma pequena quantidade de um electrólito forte como por exemplo cloreto de sódio, ou outro desde que não interfira na transformação química a efectuar. Em muitos casos os produtos das reacções precipitam após o arrefecimento, sendo facilmente separados do solvente da reacção por uma simples filtração.

O reactor, de acordo com o presente invento, é constituído por um depósito (1), uma estrutura de suporte e sistemas periféricos conforme apresentado na Figura 1. O depósito (1) é cilíndrico com pelo menos duas saídas laterais, em que uma delas é uma tubuladura lateral (1a) para adição de reagentes e a outra é um condensador para condensação do solvente em refluxo (1b). O reactor é fixo sobre uma placa de agitação (2) que é usada para agitação do conteúdo do reactor, accionando uma barra magnética, e serve também de estrutura de suporte permitindo fixar o reactor usando um sistema composto por uma vara metálica (suporte) (2a), uma noz (2b) e uma garra (2c). O reactor é fechado com uma tampa de encaixe (3) na qual estão acoplados dois eléctrodos planos com geometria rectangular (3a, 3b) fixados a varões (4a, 4b), que por sua vez estão fixos na tampa por um sistema de porca e parafusos, posicionados paralelamente entre si e mantidos a uma distância fixa um do outro conforme indicado nas Figuras 3 e 4. Na tampa está ainda acoplada uma sonda para monitorização de temperatura (5) (Figura 1). A energia eléctrica é dissipada directamente no reactor, por efeito óhmico, sendo a potência gerada, função da tensão alterna aplicada, da impedância do sistema e da corrente gerada. Recorrendo à utilização de uma tensão sinusoidal de elevada frequência (25 KHz) diminui-se o intervalo de tempo de polarização

eléctrica minimizando a ocorrência de reacções laterais de oxidação redução. A utilização de elevada frequência conduz à minimização da polarizabilidade do sistema levando a uma maior eficiência eléctrica dado que diminui a componente capacitiva.

Os sistemas periféricos que fazem parte da constituição do reactor de aquecimento óhmico incluem um amplificador de potência (6), ao qual está ligado o gerador de sinal (7), e um multímetro para medição do potencial e da frequência aplicados (8). Estes sistemas periféricos de comando e medição não são descritos por serem convencionais. O reactor óhmico tem acoplado um medidor de condutividade e possui um dispositivo de paragem de emergência (Botoneira de emergência) sendo a aquisição de dados feita por um computador ao qual estão ligados o multímetro, o controlador de temperatura e o condutivímetro.

Assim, o reactor com aquecimento óhmico, objecto do presente invento, é caracterizado por ser um equipamento concebido especialmente para efectuar transformações químicas, em particular em meio aquoso, recorrendo à aplicação do método de aquecimento óhmico.

Descrição das Figuras

Para uma mais fácil compreensão da invenção juntam-se em anexo as figuras, as quais, representam realizações preferenciais do invento que, contudo, não pretendem, limitar o objecto da presente invenção.

A figura 1 é uma representação esquemática e simplificada de uma concretização do reactor e dos sistemas periféricos

de acordo com o invento, onde os números de referência se referem a:

- 1 - depósito
- 1a - tubuladura lateral para adição de reagentes
- 1b - condensador para condensação do solvente em refluxo
- 1c - rosca para o tubo de saída de água
- 1d - rosca para o tubo de entrada de água
- 2 - placa de agitação
- 2a - vara metálica acoplada à placa de agitação e que funciona como suporte do reactor.
- 2b - noz
- 2c - garra
- 3 - tampa de encaixe
- 5 - sonda de temperatura
- 6 - amplificador de potência
- 7 - gerador de sinal
- 8 - multímetro

A figura 2 é uma representação esquemática e simplificada de uma concretização do vaso de reacção, onde os números de referência se referem a:

- 1a - tubuladura lateral para adição de reagentes
- 1b - condensador para condensação do solvente em refluxo
- 1c - rosca para o tubo de saída de água
- 1d - rosca para o tubo de entrada de água
- 3 - tampa de encaixe
- 3a - eléctrodo
- 3b - eléctrodo
- 4a - varão
- 4b - varão.

A figura 3 é uma representação esquemática da tampa do vaso de reacção.

A figura 4 é uma representação dos eléctrodos, onde os números de referência se referem a:

3 - tampa de encaixe

3a - eléctrodo

3b - eléctrodo

4a - varão

4b - varão.

A figura 5 é uma representação do vaso de reacção.

Descrição da concretização preferencial

Fazendo referência à figura 1, descreve-se a concretização preferencial do invento em que o reactor aqui descrito é constituído por um conjunto de componentes e sistemas periféricos representados na figura, montados e dispostos como se descreve em seguida.

A estrutura de suporte do reactor serve para a sua fixação e agitação do conteúdo existente no seu interior, por accionamento da barra magnética inserida no interior do reactor. Esta estrutura inclui uma placa de agitação com suporte (2a), o qual possui uma noz (2b) que fixa uma garra (2c) usada para prender ou fixar o reactor (1) conforme indicado na Figura 1. O reactor é fixo na vertical, possui uma tubuladura lateral (1a) que permite a adição de reagentes durante a transformação química se necessário e possui um condensador (1b) que contem duas roscas (1c, 1d) que permitem fixar neste dois tubos de borracha, um para entrada de água (no sentido ascendente), que se encontra ligado a uma torneira de água e outro para a saída de água

(no sentido descendente) assegurando deste modo condensação do solvente usado conforme indicado na Figura 2. Na parte superior o reactor é fechado por uma tampa de encaixe (com o-ring) e facilmente removível (3) na qual estão acoplados dois eléctrodos planos com geometria rectangular (3a, 3b) fixados a varões (4a, 4b) que por sua vez estão fixos na tampa por um sistema de porcas e parafusos posicionados paralelamente entre si e mantidos a uma distância fixa um do outro (Figuras 3 e 4). A tampa possui uma blindagem, para protecção dos contactos eléctricos, que é fixa à tampa por uma porca solidariamente com a sonda de temperatura (5) conforme indicado nas Figuras 1, 3 e 4. Através dos eléctrodos é aplicada uma tensão alternada que gera uma corrente eléctrica que chega à solução e permite o aquecimento do conteúdo do reactor. A aplicação da tensão sinusoidal de elevada frequência (25 KHz) que é bastante superior à frequência da rede (50 Hz) permite assegurar o aquecimento do material ou meio reaccional sem que com isso possam ocorrer reacções de electrólise e a corrosão dos eléctrodos. O material ou meio reaccional a aquecer comporta-se como uma resistência num circuito eléctrico.

Este reactor compreende ainda meios de monitorização (controlo e medição): uma fonte de energia eléctrica, um amplificador (6), um gerador de sinal (7), um condutivímetro) e um multímetro (8), designados neste invento como os sistemas periféricos que compõem o reactor, possuindo igualmente um dispositivo de paragem de emergência conforme indicado na Figura 1. O gerador de sinal (7) permite parametrizar o tipo de onda usada. O amplificador (6) permite controlar a potência eléctrica usada para aquecimento do meio reaccional. A sonda de controlo de temperatura (5), o multímetro (8) e o

condutivímetro encontram-se ligados a um computador que fará a aquisição de dados de tensão, condutividade, frequência e temperatura, parâmetros que permitem o controlo do processo de aquecimento neste reactor, permitindo-nos obter, por exemplo, gráficos da temperatura, perfil do aquecimento da mistura e da energia consumida. Estes sistemas de controlo/medição não são descritos pormenorizadamente por serem convencionais.

Este reactor e seus sistemas periféricos podem sofrer várias modificações, nomeadamente no que diz respeito à dimensão e material do depósito que constitui o reactor propriamente dito, assim como o número de tubuladuras laterais que poderá variar entre uma a duas, o material e as dimensões dos eléctrodos e a potência do amplificador.

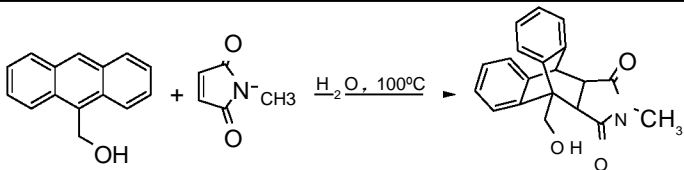
A alteração e/ou fixação de todos estes parâmetros, assim como a escolha adequada das correntes e tensões a aplicar permite a adaptação do reactor com aquecimento óhmico aos mais variados tipos de transformações químicas, desde a síntese orgânica à inorgânica, preparação de materiais organo-metálicos e a síntese de nanopartículas e a diferentes escalas.

Realizações preferências

Nas seguintes tabelas efectua-se a comparação dos resultados obtidos em diferentes reacções químicas efectuadas em condições de aquecimento clássicas (banho de parafina), em microondas e no reactor de aquecimento óhmico objecto da presente invenção. As seguintes tabelas apresentam realizações preferenciais do invento que, contudo, não pretendem, limitar o objecto da presente invenção.

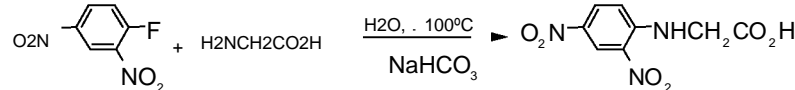
A alteração do volume e geometria do reactor, das dimensões e materiais dos eléctrodos e da escolha adequada das correntes e tensões a usar permite a adaptação deste reactor aos mais variados tipos de síntese química e a diferentes escalas, desde a escala laboratorial à escala piloto.

Reacção de Diels-Alder do Antraceno-9-metanol com a *N*-metilmaleimida

			
Método de Aquecimento	Escala (mmole)	Tempo de reacção (min) ^[a]	Rendimento (%) ^[b]
Aquecimento clássico	0,468	15	57
Microondas ^[c]	0,468	2	53
Aquecimento óhmico ^[d]	0,468	2	80

[a] O tempo de reacção é definido como o período de tempo em que a mistura reaccional é mantida à temperatura máxima de reacção especificada. [b] Rendimento de produto puro após a filtração. [c] Microondas usado: CEM Discover Labmate da CEM Corporation.

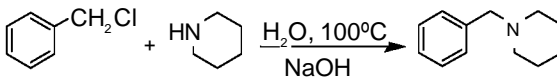
Reacção de substituição nucleofílica do 2,4-dinitrofluorobenzeno com a glicina

			
Método de Aquecimento	Escala (mmole)	Tempo de reacção (min) ^[a]	Rendimento (%) ^[b]

Aquecimento clássico	3,74	5	92
Microondas ^[c]	3,74	1	91
Aquecimento óhmico ^[d]	3,74	1	95

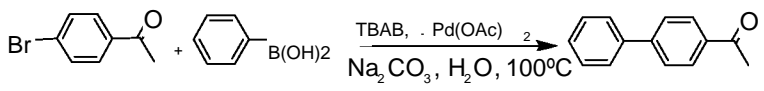
[a] O tempo de reacção é definido como o período de tempo em que a mistura reaccional é mantida à temperatura máxima de reacção especificada. [b] Rendimento de produto puro após a filtração. [c] Microondas usado: CEM Discover Labmate da CEM Corporation.

N-alquilação de aminas: reacção do cloreto de benzilo com a piperidina

			
Método de aquecimento	Escala (mmole)	Tempo de reacção (min) ^[a]	Rendimento (%) ^[b]
Aquecimento clássico	1,14	720	55
Microondas ^[c]	1,14	10	79
Aquecimento óhmico	1,14	10	68

[a] O tempo de reacção é definido como o período de tempo em que a mistura reaccional é mantida à temperatura máxima de reacção especificada. [b] Rendimento de produto puro isolado após a purificação por cromatografia em coluna. [c] CEM Discover Labmate da CEM Corporation

Reacção de acoplamento de Suzuki

			
Método de aquecimento	Escala (mmole)	Tempo de reacção (min) ^[a]	Rendimento (%) ^[b]
Aquecimento clássico	10,0	10	36 ^[d]
Microondas ^[c]	10,0	10	51 ^[d]
Aquecimento óhmico	10,0	10	61 ^[d]

[a] O tempo de reacção é definido como o período de tempo em que a mistura reaccional é mantida à temperatura máxima de reacção especificada. [b] Rendimento de produto puro isolado após cristalização. [c] CEM Discover Labmate da CEM Corporation. [d] Reacção com os dois catalisadores Pd(OAc)₂ e TBAB.

Referências

1. Kappe, C. O. (2008) "Microwave dielectric heating in synthetic organic chemistry", Chem. Soc. Rev. 37, 1127-1139.
2. Li, C-J. (2005) "Organic reactions in aqueous media with a focus on carbon-carbon bond formations: A decade update", Chem. Rev. 105 (8), 3095-3165.
3. Breslow, R. (1991) "Hydrophobic effects on simple organic reactions in water", Acc. Chem. Res. 24 (6), 159-164.
4. Machado, A. A. S. C. (2008) "Das Dificuldades da Química Verde aos Segundo Doze Princípios", Boletim da Sociedade Portuguesa de Química, Química 110-Jul/Set, 33-40.

As seguintes reivindicações definem adicionalmente realizações preferenciais da presente invenção.

Lisboa, 09 de Janeiro de 2013.

REIVINDICAÇÕES

1. Reactor para síntese química caracterizado por compreender:
 - um depósito para os reagentes (1) o qual contém pelo menos uma tubuladura lateral;
 - uma tampa (3);
 - dois eléctrodos (3a,3b) para produzir aquecimento óhmico do meio reaccional, compreendendo fonte de energia eléctrica configurada para produzir uma corrente eléctrica com frequência superior a 15 KHz.
2. Reactor de acordo com a reivindicação anterior caracterizado por a frequência produzida pelos referidos eléctrodos (3a,3b) ser inferior a 40 KHz.
3. Reactor de acordo com a reivindicação anterior caracterizado por a frequência produzida pelos referidos eléctrodos (3a,3b) variar entre 15-35 KHz.
4. Reactor de acordo com a reivindicação anterior caracterizado por a frequência produzida pelos referidos eléctrodos (3a,3b) variar entre 20-25 KHz.
5. Reactor de acordo com a reivindicação anterior caracterizado por os eléctrodos (3a,3b) estarem fixos à tampa.
6. Reactor de acordo com as reivindicações anteriores, caracterizado por os referidos eléctrodos (3a,3b) apresentarem geometria rectangular e/ou estarem posicionados paralelamente entre si e/ou mantidos a uma distância fixa um do outro.

7. Reactor de acordo com as reivindicações anteriores caracterizado por a distância mínima entre os eléctrodos (3a,3b) ser de 10 mm.
8. Reactor de acordo com as reivindicações anteriores caracterizado por o depósito para os reagentes (1) ser transparente.
9. Reactor de acordo com as reivindicações anteriores caracterizado por o depósito para os reagentes (1) possuir uma entrada lateral a qual permite a adição de reagentes e/ou controlo da reacção.
10. Reactor de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por possuir ainda sistemas periféricos de controlo que compreendem uma fonte de energia eléctrica, um amplificador de potência (6) e um gerador de sinal (7).
11. Reactor de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por os sistemas periféricos compreenderem o amplificador de potência (6), ao qual está ligado o gerador de sinal (7), aos quais estão ligados um multímetro (8), e/ou um condutivímetro, e/ou sensores de temperatura, e/ou sensores de pressão/volume.
12. Reactor de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por possuir um dispositivo de paragem de emergência.
13. Reactor de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a tampa de encaixe (3) possuir ainda uma sonda para monitorização de temperatura (5).

14. Reactor de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelos sistemas periféricos de controlo estarem ligados a um sistema de aquisição de dados.
15. Reactor de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por os eléctrodos (3a, 3b) serem de aço inox ou titânio ou platina ou platina/ródio ou suas misturas.
16. Método para síntese química caracterizado por compreender o passo de aquecimento óhmico da mistura reaccional através de eléctrodos (3a, 3b) em contacto directo com a mistura reaccional ao fazer passar, no seu interior, uma corrente eléctrica com frequência superior a 15 KHz.
17. Método de aquecimento que de acordo com a reivindicação anterior é caracterizado por a frequência aplicada variar entre 15 -35 KHz.
18. Método de aquecimento que de acordo com as reivindicações anteriores é caracterizado por ser adicionado um electrólito forte às misturas reaccionais em meios não condutores, como por exemplo o cloreto de sódio.
19. Uso do reactor descrito nas reivindicações 1-15 e do método descrito nas reivindicações 16-18 caracterizado por ser utilizado em síntese química orgânica e inorgânica, na preparação de materiais organo-metálicos, síntese de nanopartículas e de polímeros.

Lisboa, 26 de Agosto de 2013

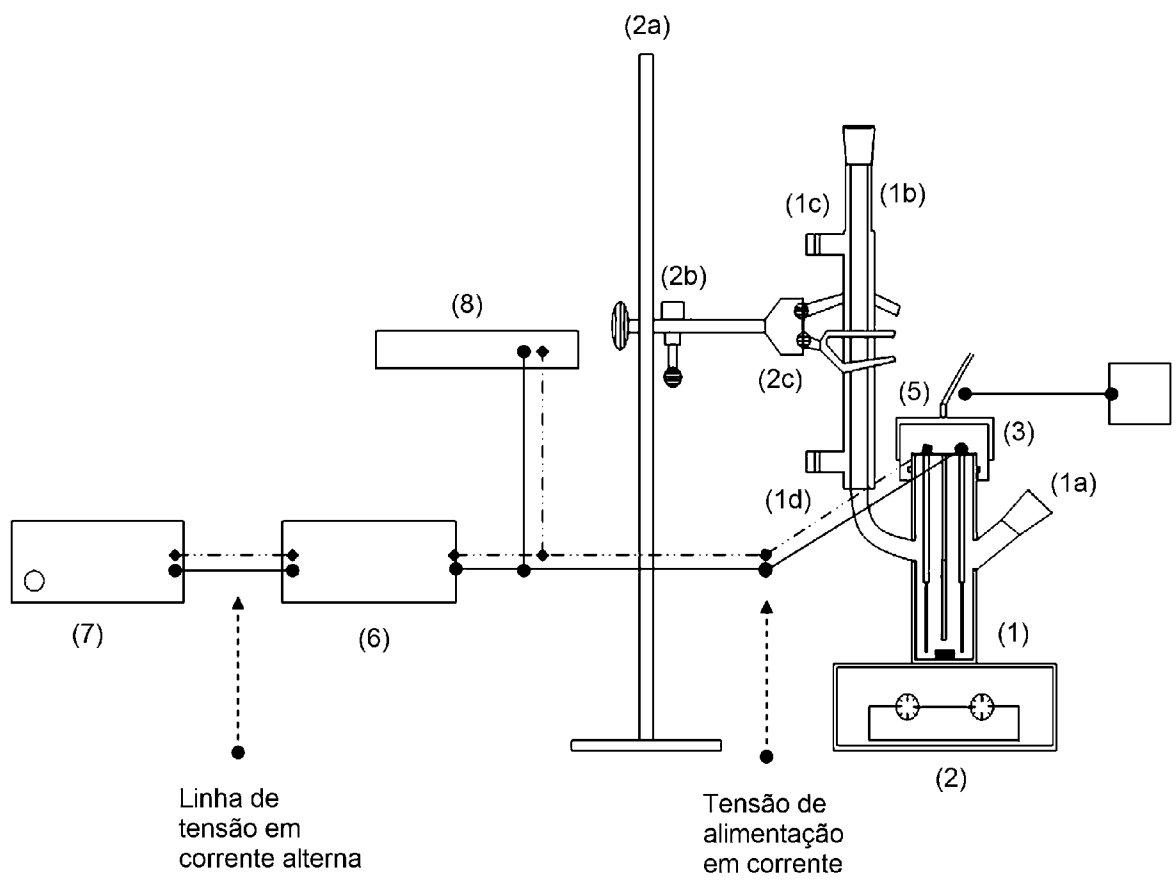


Figura 1

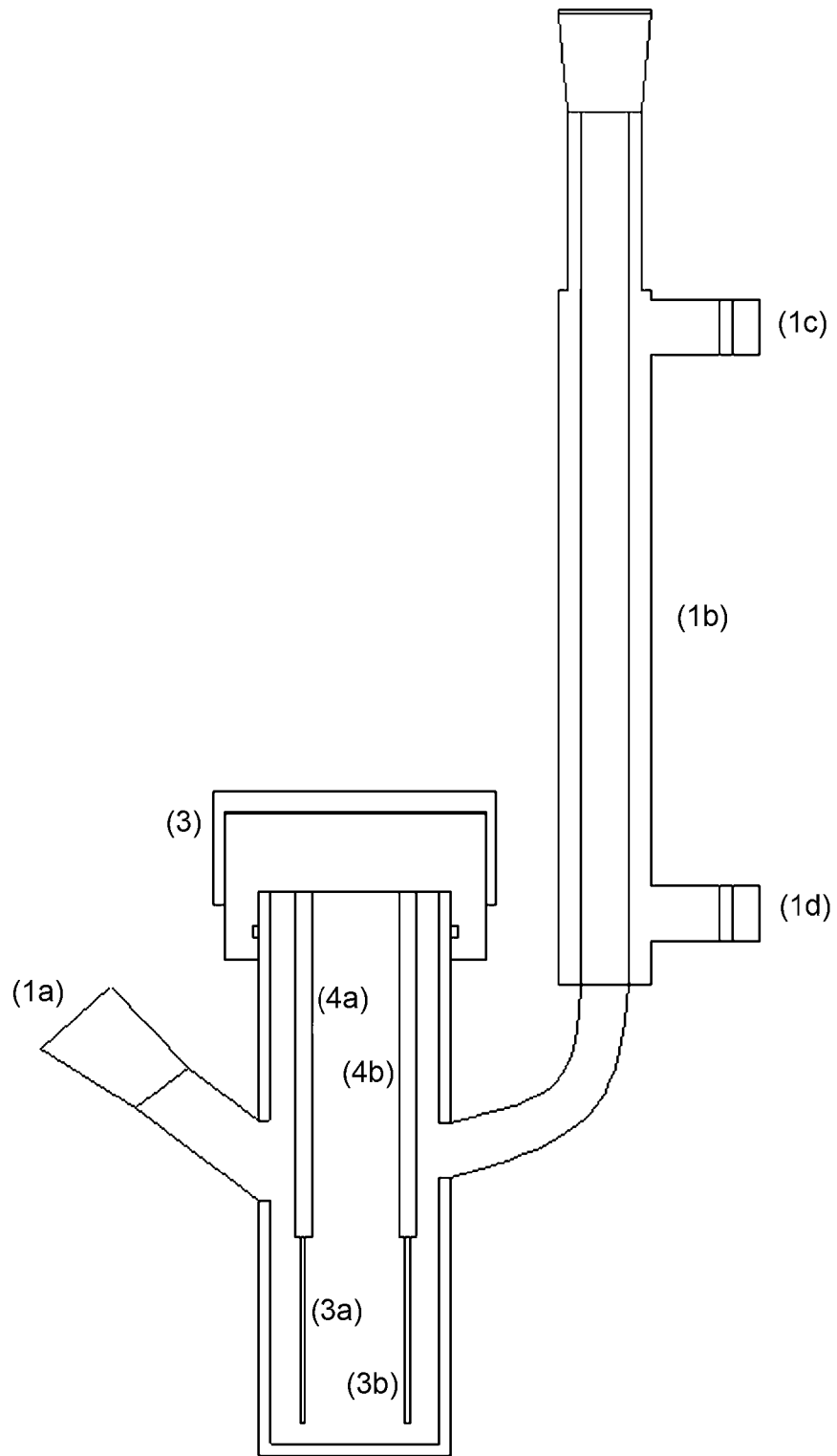
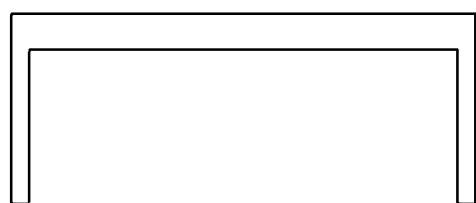
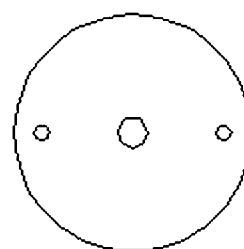


Figura 2

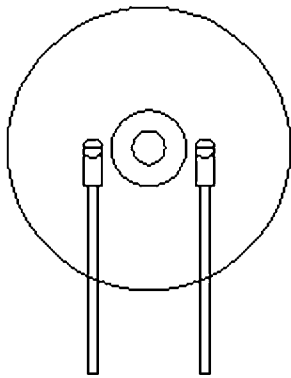


" Vista de lado "

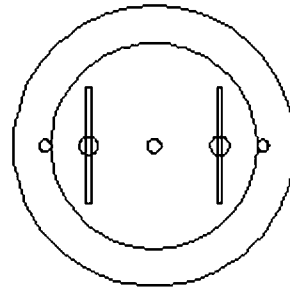


" Vista de cima "

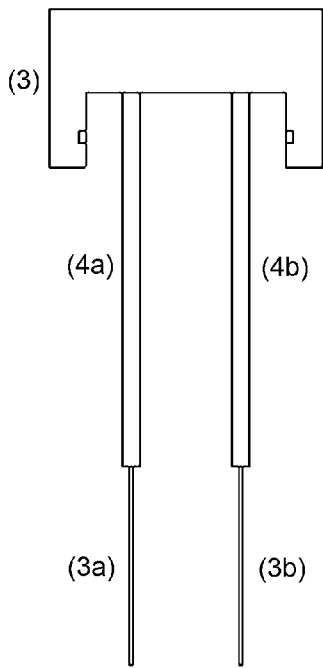
Figura 3



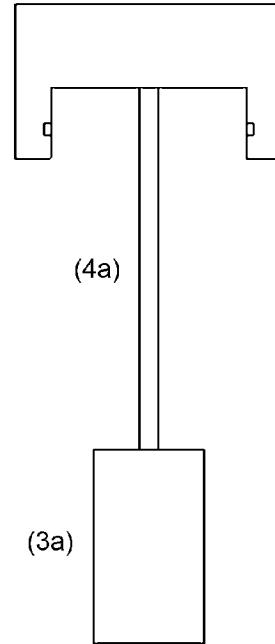
" Vista de cima "



" Vista de baixo "



" Vista de lado "



" Vista de frente "

Figura 4

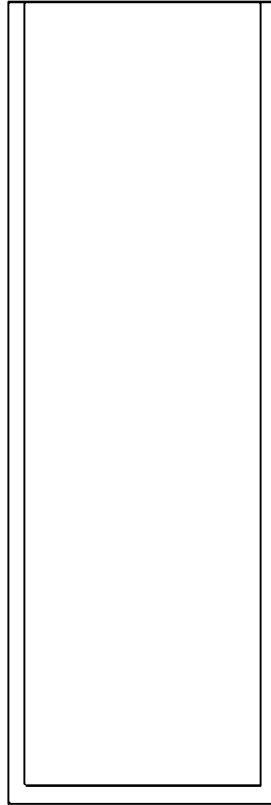


Figura 5