MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E GEOCIÊNCIAS
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA

UTILIZAÇÃO DE MICROONDAS EM SÍNTESE ORGÂNICA

CAMILA LUZARDO PORTO

MONOGRAFIA DE CONCLUSÃO DE CURSO

Pelotas, 2004

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E GEOCIÊNCIAS
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA

UTILIZAÇÃO DE MICROONDAS EM SÍNTESE ORGÂNICA

CAMILA LUZARDO PORTO

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado e Licenciatura em Química da Universidade Federal de Pelotas, sob a orientação do Prof. Dr. Eder João Lenardão, como pré-requisito para conclusão de Curso.

Pelotas, 2004

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Eder João Lenardão

pela ajuda, ensinamentos e confiança.

Agradeço à minha mãe, Eliane, pelo amor e

pela paciência, e à minha dinda, Maribel,

pela amizade.

RESUMO

Desde a década de 70 as microondas já estão sendo utilizadas na química analítica e inorgânica, principalmente na digestão de amostras e secagem de vidrarias. Nos últimos anos, tem-se aplicado a irradiação por microondas na síntese de compostos orgânicos em escala laboratorial. A obtenção de compostos orgânicos sob microondas traz uma série de vantagens sobre o aquecimento convencional, como a redução do tempo de reação, condições experimentais mais amenas, eliminando, em alguns casos, o uso de solventes orgânicos voláteis (VOC's). Esses solventes são inflamáveis, requerem tratamento antes de serem descartados e ainda, atacam a camada de ozônio. A técnica de síntese orgânica, sem o uso de solventes, sob a irradiação de microondas, em suportes minerais ou com catalisadores heterogêneos, eleva a velocidade da reação, diminuindo o consumo de energia elétrica. Esses suportes podem ser recuperados após sua utilização. Em virtude destas e de outras características o uso de irradiação por microondas pode ser considerado como uma técnica de química verde.

Reações realizadas através do aquecimento dielétrico, livres de solvente, estão sendo aplicadas na preparação de uma variedade de compostos e intermediários de interesse industrial. Este trabalho discute as reações de proteção e desproteção, oxidação, isomerização, substituição nucleofilica, de Michael, de Wittig, de condensação, esterificação e síntese de heterocíclicos sob irradiação de microondas. O trabalho descreve ainda os princípios do funcionamento de um forno de microondas e do aquecimento dielétrico pelas microondas. As vantagens da utilização de microondas em substituição a técnicas clássicas em laboratórios de ensino e pesquisa também são comentadas nesta monografia.

ÍNDICE

RESUMO iii

LISTA DE FIGURAS vi

1 INTRODUÇÃO 1

2 QUÍMICA VERDE 4

3 MICROONDAS 10

3.1 O Aquecimento sob Microondas 12

3.1.1 Aquecimento Convencional *versus* Aquecimento Não-convencional 15

4 FORNOS DE MICROONDAS 17

4.1 Funcionamento de um forno de microondas 18

4.2 Modificação dos fornos de microondas 20

5 A IRRADIAÇÃO POR MICROONDAS EM LABORATÓRIOS 23

5.1 Uso da irradiação por microondas em laboratórios de graduação 25

6 REAÇÕES SEM SOLVENTE 30

6.1 Reações de Proteção/desproteção 32

6.2 Reações de oxidação 33

6.3 Reações de isomerização 34

6.4 Reações de substituição nucleofílica 34

6.5 Reações de Michael 35

6.6 Reações de Wittig 36

6.7 Reações de Condensação 36

6.8 Reações de Esterificação 37

6.9 Reações de alquilação 38

6.10 Síntese de heterocíclicos 38

6.11 Reações do tipo “ene” 39

7 CONCLUSÃO 40

8 BIBLIOGRAFIA 42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Localização da região de microondas no espectro eletromagnético 12

Figura 2: Moléculas de água (1) com e (2) sem a influência do campo elétrico 13

Figura 3: Gradiente de temperatura no aquecimento de um líquido (A) em uma chapa de aquecimento e (B) em um forno de microondas. A temperatura aumenta do azul para o vermelho. 16

Figura 4: Esquema de um forno de microondas 19

Figura 5: Componentes de um forno de microondas 20

Figura 6: Forno de microondas modificado para reações de digestão 21

Figura 7: Forno de microondas modificado para refluxo 22

1 INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Após a revolução industrial, a indústria química vem crescendo exponencialmente, abrangendo todos os setores da vida humana e se tornando cada vez mais essencial no cotidiano das pessoas. Anualmente, milhões de dólares e euros, são investidos na pesquisa e na indústria química.[1]

Juntamente com melhora na qualidade de vida, a indústria química ocasiona sérios impactos ambientais, muitas vezes, irreversíveis, trazendo prejuízos ao homem e ao meio ambiente.[2]

O tratamento da poluição, que nem sempre é eficaz, não é um processo vantajoso, pois, além dos gastos para o tratamento, necessita-se, ainda, de energia elétrica, que na maioria dos países é gerada pela queima de combustíveis de fontes não renováveis. Uma nova tendência vem sendo debatida no mundo e visa buscar alternativas que eliminem ou minimizem a produção de resíduos, ao invés de tratá-los no final da produção. Esta nova filosofia vem sendo chamada de química verde.[3,4]

Os processos químicos realizados sob a irradiação por microondas contemplam vários dos princípios da química verde e podem vir a trazer uma série de vantagens, tanto para a indústria química, quanto para instituições de ensino e pesquisa em química.

Entre os pontos favoráveis das técnicas de reação com microondas, está a diminuição do tempo reacional em relação aos métodos clássicos, o que diminui o uso de energias de fontes não renováveis, além da possibilidade de realizar reações químicas na ausência de solventes orgânicos voláteis (VOC’s).[5]

Neste sentido, este trabalho tem como objetivo realizar uma pesquisa bibliográfica sobre a síntese de compostos orgânicos via irradiação de microondas e seus benefícios ao

homem e ao meio ambiente. Dentro do vasto campo de reações orgânicas sob irradiação por microondas, estão as reações de acilação, alquilação, esterificação, transterificação, reações com reagentes organometálicos, oxidação, redução e síntese de heterocíclicos. Descreveremos inicialmente alguns aspectos da química verde e os princípios do funcionamento de um forno de microondas. Em seguida, mostraremos exemplos da utilização de um forno doméstico de microondas em diversas reações em laboratórios de ensino e pesquisa.

2 QUÍMICA VERDE

2. QUÍMICA VERDE

A química está presente em todos os aspectos do nosso cotidiano, como a produção de alimentos, medicamentos, roupas, combustíveis e outros materiais que efetivamente contribuem para a melhoria da qualidade de vida. Somente no ano de 2000, a indústria química, em todo o mundo, vendeu mais de US$ 1,59 trilhão. O Japão, os países da Europa ocidental e os Estados Unidos responderam por 67% desse total. No Brasil, no mesmo ano, a indústria química obteve um faturamento de US$ 42,6 bilhões.[1]

Por outro lado, as atividades químicas muitas vezes trazem sérios e irreversíveis prejuízos à natureza e ao próprio homem, sendo a maior responsável pela emissão de substâncias tóxicas no meio ambiente, ocasionando verdadeiros desastres ambientais.[2]

Tratar os poluentes gerados ao final de um processo industrial nem sempre é suficiente. Deve-se direcionar os esforços no sentido de minimizar a quantidade do resíduo e, principalmente, o descarte de substâncias nocivas ao ambiente.[1] Há várias metodologias onde é possível obter benefícios econômicos e ao mesmo tempo minimizar a poluição. Atualmente, as práticas de produção mais limpa, eco-eficiência e prevenção à poluição estão disseminadas por várias empresas e têm como principal característica a avaliação detalhada de todas as etapas de um processo a fim de otimizá-lo.[3,4]

Desde o início da década de 90, a questão ambiental, que abrange os problemas gerados pelo setor químico, vem sendo intensamente debatida no mundo e no Brasil. Esta nova tendência visa buscar alternativas que minimizem a produção de resíduos, ao invés de tratá-los no fim da linha de produção. Essa nova filosofia de redução do impacto químico no meio ambiente vem sendo chamada de “green chemistry”, termo adotado pela IUPAC, ou ainda, de química verde, química limpa, ou química auto-sustentável.[3,4]

A química verde pode ser definida como a utilização de uma série de princípios que visam reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias nocivas ao homem e ao meio ambiente, através de uma série de metas que abrangem o desenho, o desenvolvimento e a implementação desses produtos e processos.[2-4]

Há 12 princípios elementares que devem ser seguidos quando se pretende implantar a química verde, descritos abaixo:[3,4]

1. **Prevenção.** Deve-se evitar a produção de resíduos, investindo em técnicas de produção mais limpa. Sem a emissão de resíduos, não há necessidade de tratamento do mesmo, que muitas vezes envolve procedimentos de alto custo e não atinge os parâmetros estabelecidos pela legislação.

2. **Economia de Átomos.** Deve-se projetar metodologias que possam maximizar a incorporação de todos os compostos de partida no produto final, reduzindo a produção de sub-produtos. As reações de adição, por exemplo, seguem este princípio, o que não acontece com as reações de eliminação.

3. **Síntese de Produtos Menos Perigosos.** Sempre que for possível, deve-se utilizar e sintetizar um produto químico que possua pouca ou nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente.

4. **Desenho de Produtos Seguros.** Deve-se desenhar produtos químicos de maneira que eles possam realizar a função esperada, sem se tornarem tóxicos ao homem e ao meio ambiente.

5. **Solventes e Auxiliares mais Seguros.** Quando for possível, deve-se evitar a utilização de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, secantes, etc.). Quando for

inevitável o uso dessas substâncias, elas devem ser inofensivas ao meio ambiente e ao ser humano.

6. **Busca pela Eficiência de Energia.** Um procedimento sintético ideal ocorre à temperatura e pressão ambientes, o que dificilmente acontece, pois muitos procedimentos requerem aquecimento e outros processos que necessitam de energia. A eficiência de um processo químico está na avaliação dos seus impactos ambientais e econômicos.

7. **Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima.** É preferível a utilização de fontes renováveis de matéria-prima e energia, quando for técnica e economicamente viável.

8. **Evitar a Formação de Derivados.** A realização de um processo químico deve ocorrer com um menor número de etapas possíveis, pois etapas adicionais, como o uso de grupos bloqueadores e modificação temporária por processos físicos e químicos, requerem reagentes adicionais e podem gerar resíduos.

9. **Catálise.** Reações que utilizam reagentes catalíticos são preferíveis, pois são mais velozes, o que diminui o consumo de energia. Os catalisadores podem ser altamente seletivos e efetivos em reações complexas e difíceis. O uso de catalisadores heterogêneos traz vantagens ambientais, pois possibilitam a sua reciclagem e a sua reutilização, evitando a formação de resíduos, além de vantagem econômica.

10. **Desenho para a Degradação.** Os produtos químicos devem ser projetados de tal maneira que, ao final de sua vida útil, se degradem em produtos inofensivos e não persistam no meio ambiente.

11. **Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição.** É necessário o desenvolvimento de metodologias analíticas que viabilizem, instantaneamente, um monitoramento e controle dentro do processo, antes da formação de substâncias nocivas.

12. **Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes.** É preciso escolher substâncias seguras a serem utilizadas, com nenhum ou mínimo potencial de acidentes, evitando produtos inflamáveis, ou com possibilidade de vazamentos e outros.

Uma prática que vai ao encontro de uma série de princípios da química verde é a utilização de microondas em transformações químicas. O primeiro princípio, o da prevenção, é contemplado em muitas técnicas que envolvem o uso de microondas, pois, em muitos casos, o uso de solventes orgânicos voláteis (VOC's) é eliminado.

O sexto princípio, que também é englobado pelo uso de microondas, refere-se à busca pela eficiência de energia. A maioria dos países utilizam fontes não renováveis, como a queima de combustíveis fósseis, para a geração de energia elétrica. Embora tenha havido um incremento recente no consumo do gás natural, o Brasil, neste caso, é exceção, pois a energia elétrica, em grande parte, é produzida pelas hidrelétricas, consideradas fontes de "energia limpa". Nas transformações químicas, as reações devem ocorrer preferencialmente a temperatura e pressão ambientes, o que nem sempre é possível. A tecnologia que utiliza as radiações de microondas favorecem a eficiência energética, pois reduz bruscamente o tempo necessário para que ocorram as transformações químicas, reduzindo assim, o uso de energia elétrica.[6]

Reações realizadas com o uso de microondas possibilitam a utilização de catalisadores heterogêneos, o que aumenta a velocidade da reação, além de trazer vantagens econômicas e ambientais, como descrito no princípio # 9 da química verde.

3 MICROONDAS

3. MICROONDAS

O aquecimento e o preparo dos alimentos em fornos de microondas já vem fazendo parte do cotidiano da maioria das pessoas nas últimas duas décadas, devido ao menor tempo requerido para efetuar o cozimento.[7]

Desde a década de 70, o uso de microondas já é conhecido e utilizado na química analítica e inorgânica, principalmente na digestão de amostras para a análise elementar, extração de diversas substâncias, na desorção térmica de vários compostos e na secagem de vidrarias.[8] O uso da irradiação de microondas só é possível porque elas não possuem energia suficiente para quebrar as ligações químicas.[5]

Nos últimos anos, tem-se aplicado o aquecimento pelas microondas na obtenção de produtos orgânicos em escala laboratorial, onde as reações são conduzidas em fornos de microondas domésticos sem modificação ou em reatores especificamente desenhados para esta finalidade.[8]

As microondas são radiações eletromagnéticas não-ionizantes, com freqüências que compreendem de 0,3 a 300 GHz e com comprimentos de onda de 1 mm a 1 m, situando-se entre a região de infravermelho e ondas de rádio no espectro eletromagnético,[4,6,8] como mostra a Figura 1.[5,8,9]

A microonda é uma forma de energia e não de calor, mas pode vir a transmitir calor através da sua interação com o meio material, desde que o material seja suscetível à interação com as microondas.[5]

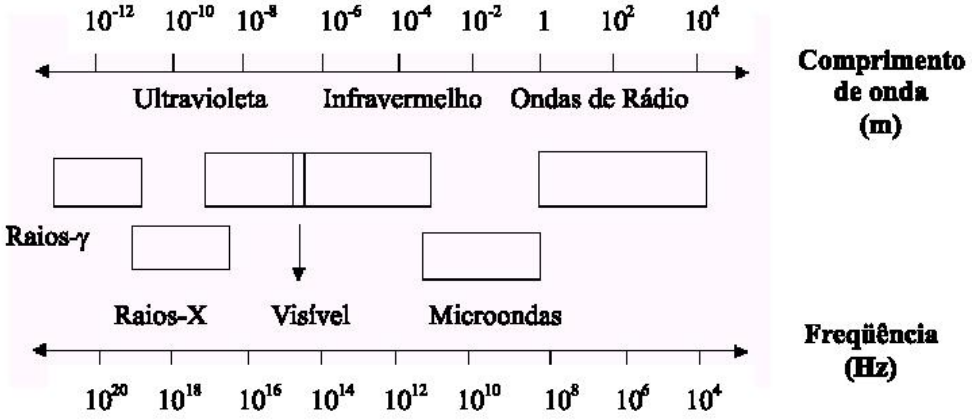


Figura 1: Localização da região de microondas no espectro eletromagnético[8]

3.1 O Aquecimento sob Microondas

A transferência de energia térmica por irradiação com microondas ocorre devido à aplicação de um campo magnético alternado, que interage com os dipolos (permanentes ou induzidos) da molécula. Esse tipo de transferência é chamado de aquecimento dielétrico.[8]

O aquecimento dielétrico pela irradiação por microondas depende de dois fatores. O primeiro refere-se à capacidade das moléculas de se polarizarem quando for aplicado um campo magnético e é chamado de permissividade relativa ou rotação de dipolo (∑'). O segundo fator, chamado de perda dielétrica (∑"), indica a capacidade que a substância possui de converter a energia dielétrica recebida pelas ondas, em calor.[8,10,11]

A razão ∑" / ∑' é numericamente igual à tan δ, sendo chamada de fator de dissipação, e significa a capacidade de uma amostra de converter a radiação eletromagnética em calor.[7,11]

O fator de dissipação é descrito pela Equação 1:[8,10,11]

Equação 1:

$$\tan \delta = \Sigma'' / \Sigma'$$

A permissividade relativa (∑') resulta do alinhamento dos dipolos da molécula com o campo magnético, quando esse é aplicado.[10] Quando o campo é removido, ocorre uma relaxação dielétrica, isto é, as moléculas voltam ao estado anterior (desordenado), dissipando a energia em forma de calor.[7,8] Como nos fornos de microondas o campo aplicado tem freqüência de 2,45 GHz, ele alterna, ou seja, muda de sinal 4,9 x 10^9 vezes por segundo, elevando a energia rotacional da molécula, que é liberada na forma de calor.[8,12] A Figura 2 mostra, de maneira esquemática, o comportamento de moléculas de água frente à irradiação por microondas.

O alinhamento dos dipolos depende do estado físico das moléculas. Nos gases, as moléculas possuem liberdade e estão separadas, o que favorece um alinhamento instantâneo. Já nos líquidos, devido à ligação entre as moléculas, o alinhamento não é imediato, variando com a viscosidade do meio e com a freqüência das ondas.[13]

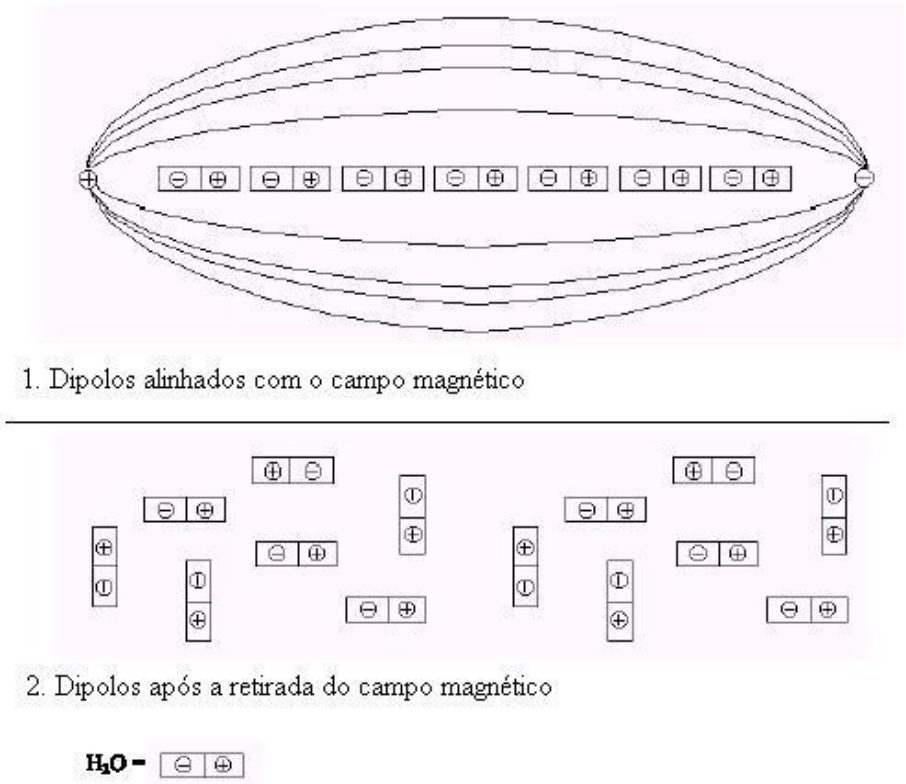


Figura 2: Moléculas de água (1) com e (2) sem a influência do campo elétrico[8]

Outro mecanismo de transferência de energia térmica pelas microondas é chamado de condução iônica, sendo o calor gerado através de perdas por fricção, que ocorrem através da migração de íons dissolvidos quando estão sob a ação de um campo eletromagnético. Estas perdas dependem do tamanho, carga, condutividade dos íons dissolvidos e a interação destes com o solvente.[8]

O valor da tan δ depende da freqüência das ondas eletromagnéticas, da temperatura, do estado físico e da composição das misturas. Quanto maior for o valor da tan δ, mais facilmente a substância é aquecida pelas microondas.[10]

A Tabela 1 apresenta os valores de Σ', Σ'' e tan δ de uma série de substâncias e soluções. De acordo com a Tabela 1, o gelo sofre um aquecimento desprezível, devido ao fato de ser uma substância cristalina e ordenada, ao contrário da água, que é prontamente aquecida pelo mecanismo de rotação de dipolo. Soluções aquosas, como a de cloreto de sódio, sofrem aquecimento tanto pela rotação dos dipolos como pela condução iônica, e são mais facilmente aquecidas que a água pura. A concentração da solução também influencia na transferência de energia térmica pelas microondas, como se verifica com o NaCl 0,1M e 0,5M. Uma solução mais concentrada favorece a transferência de energia térmica, devido, principalmente, ao mecanismo de condução iônica.[8]

Substâncias polares, como o etilenoglicol e o propanol são facilmente aquecidas, ao contrário do tetracloreto de carbono, que possui momento de dipolo nulo, e é muito fracamente aquecido pelas microondas.[8]

Tabela 1: Constante dielétrica (∑'), fator de perda dielétrica (∑”) e fator de dissipação de algumas substâncias a 25°C e 3 GHz[8]

Material	**∑'**	**∑"**	**tan δ x 10^4**
Gelo	3,2	0,00288	9
Água	76,7	12,04190	1570
NaCl aq. 0,1 M	75,5	18,12000	2400
NaCl aq. 0,5 M	67,0	41,87500	6250
1-Propanol	3,7	2,47900	6700
Etilenoglicol	12,0	12,00000	10000
Heptano	1,9	0,00019	1
Tetracloreto de carbono	2,2	0,00088	4

A transferência de energia térmica pelas microondas é influenciada também pelo volume das substâncias, devido ao fato de que as microondas perdem intensidade à medida que penetram no material. A penetração da radiação incidente é obtida pela Equação 2, onde Dp significa o valor da intensidade de penetração, e λ_o, o comprimento de onda.[10]

Equação 2:

$$Dp = \lambda_o . (\Sigma' / \Sigma'')^{1/2}$$

3.1.1 Aquecimento Convencional *versus* Aquecimento Não-convencional

Há duas formas diferentes de transmitir energia térmica para os processos químicos: o método convencional e o método não-convencional. Manta elétrica, chapa de aquecimento e banhos de óleo são exemplos convencionais, transmitindo energia térmica através de

condução, irradiação e convecção. Técnicas que utilizam ultra-som, impactos mecânicos ou a irradiação por microondas são chamados de métodos não-convencionais.[6,14]

Quando a energia térmica é transferida para uma solução através de uma chapa de aquecimento, ocorre uma diferença considerável de temperatura, chamada de gradiente de temperatura. Como mostra a Figura 3A, a temperatura decresce com a distância entre a solução e a superfície da placa de aquecimento. Em fornos de microondas, Figura 3B, a transferência de energia térmica ocorre através da penetração das ondas na substância (solução). Porém, há um limite para a penetração das ondas, pois à medida em que entram em contato com o material, elas dissipam sua energia em forma de calor, reduzindo sua intensidade. A temperatura, neste caso, decresce das laterais para o centro do material, como mostra a Figura 3.[14]

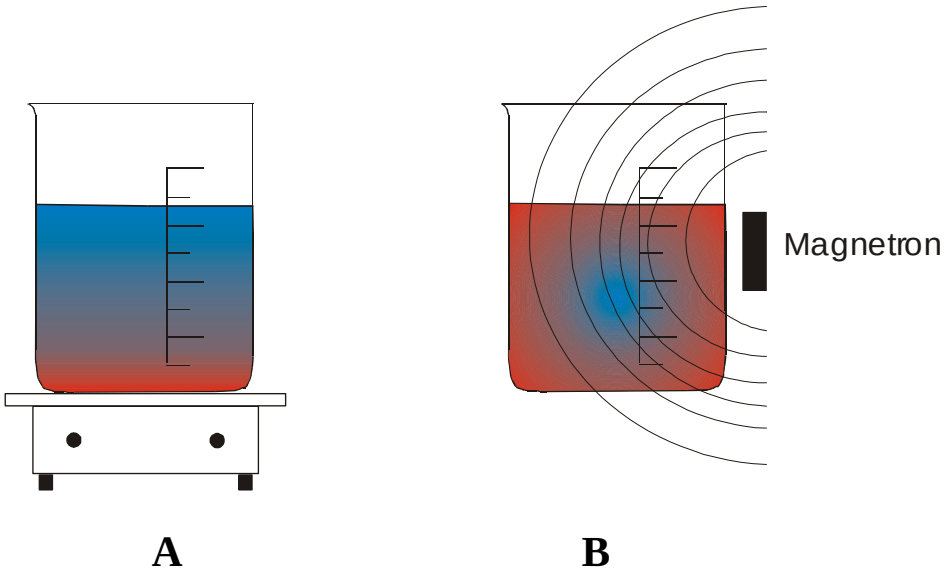


Figura 3: Gradiente de temperatura no aquecimento de um líquido (A) em uma chapa de aquecimento e (B) em um forno de microondas. A temperatura aumenta do azul para o vermelho.[14]

4 FORNOS DE MICROONDAS

4. FORNOS DE MICROONDAS

4.1 Funcionamento de um forno de microondas

As radiações de microondas são produzidas por descargas elétricas, como são, por exemplo, os relâmpagos.[14]

Tecnicamente, as microondas são geradas a partir de um dispositivo, sob vácuo, que converte energia elétrica em microondas, chamado magnetron. O magnetron consiste de um cilindro oco, que contém em cada extremidade um cátodo e um ânodo, onde é aplicada uma diferença de potencial. Devido a essa diferença de potencial, os elétrons são acelerados do cátodo em direção ao ânodo. Durante esta trajetória, os elétrons são desviados tangencialmente por um campo magnético vertical, passando a descrever uma trajetória espiral, produzindo um ressonância vibracional. O campo magnético é produzido por um eletroímã situado entre os dois pólos. Após, por um mecanismo mais complexo, as microondas são emitidas por uma antena fixada sobre o ânodo.[7]

O forno de microondas convencional segue o mecanismo de geração de microondas descrito acima. As microondas produzidas são levadas por um guia de onda até a cavidade do forno contendo o material a ser aquecido,[7] como mostra a Figura 4.

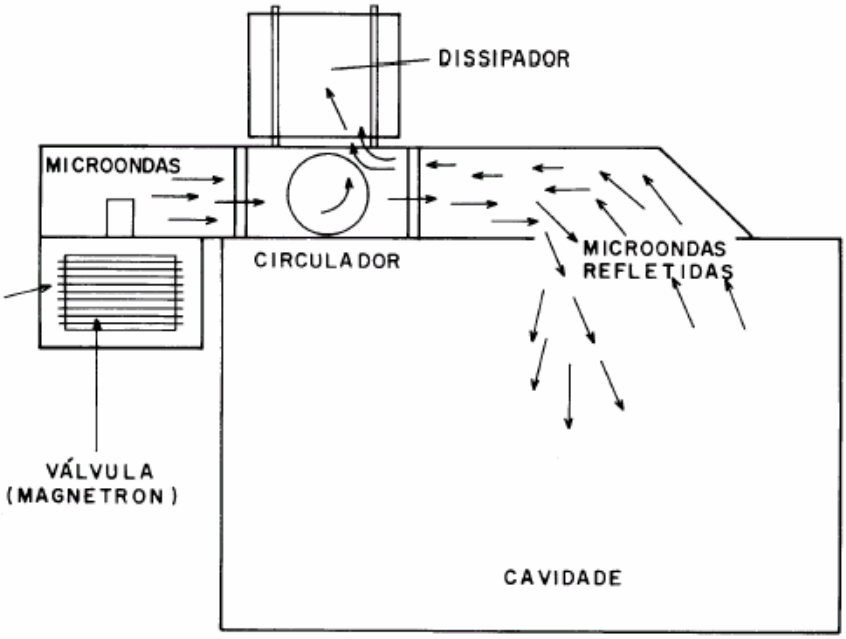


Figura 4: Esquema de um forno de microondas[7]

Como as microondas são refletidas por materiais metálicos, utiliza-se uma chapa metálica lisa para construir a cavidade do forno. Na porta do forno de microondas há uma fina malha de arame que serve como anteparo para as ondas. É possível, assim, "aprisionar" as microondas dentro do forno, evitando perdas.[15] Para evitar que as microondas danifiquem o magnetron, utiliza-se um dispositivo chamado *dummy load*, que dissipa as microondas antes que elas atinjam o gerador.[7]

Os principais componentes de um forno de microondas convencional são:[15]

- **Magnetron**: válvula que gera as microondas;
- **Guia de ondas**: Canal retangular, com paredes metálicas, que permitem a passagem das microondas geradas no magnetron para a cavidade do forno.
- **Cavidade do forno**: espaço interno do forno onde os compostos são colocados para serem irradiados. Freqüentemente, possuem um prato giratório, evitando que a

transferência de calor ocorra de maneira irregular. A cavidade do forno possui paredes metálicas, que previnem o escapamento das ondas, além de elevar a eficiência do forno.

- ***Mode Stirrer***: é uma ventoinha de pás metálicas com a finalidade de distribuir regularmente, na cavidade do forno, as microondas.

- **Porta *interlocks***: a porta do forno possui um dispositivo de segurança que impede a abertura da porta enquanto estão sendo emitidas as microondas.[15]

A Figura 5 mostra os principais componentes de um forno de microondas convencional.

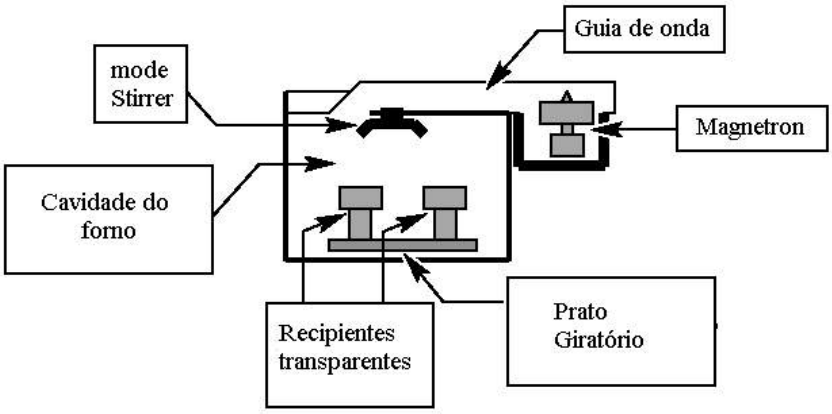


Figura 5: Componentes de um forno de microondas[15]

4.2 Modificação dos fornos de microondas

Os fornos de microondas estão sendo modificados especialmente para o uso em processos químicos, devido à necessidade do controle e da reprodutibilidade da temperatura, além de pressões adequadas e segurança no processo. Os fornos fabricados com esta finalidade estão sendo equipados com dispositivos que permitem medir e ajustar a

temperatura e a pressão do meio, possibilitando também, monitorar a reação em intervalos de tempo, através da coleta do material no forno. Fornos com opções de processos em batelada ou contínuo estão sendo desenhados, como também, fornos para propósitos individuais.[15]

Digestores de microondas são freqüentemente utilizados nos laboratórios de química analítica. A modificação de fornos de microondas para realização de reações com refluxo já foi publicada e a grande vantagem é o baixo custo destas modificações quando comparado com o preço de um equipamento para laboratório e a possibilidade de trabalhar com potências menores (15-300W), o que evita a decomposição térmica de alguns compostos.[8]

Os fornos modificados têm ainda como vantagem a distribuição homogênea (monomodo) das microondas no interior do forno, o que não acontece com os fornos de microondas domésticos, que distribuem as ondas de forma não homogênea (multimodo).[8]

As Figuras 6 e 7 mostram dois tipos de fornos de microondas modificados, sendo a primeira para reações de digestão e a segunda para refluxo.

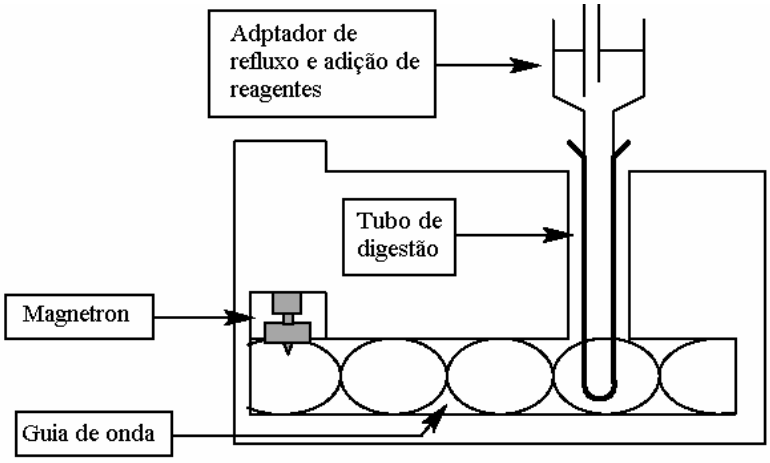


Figura 6: Forno de microondas modificado para reações de digestão[15]

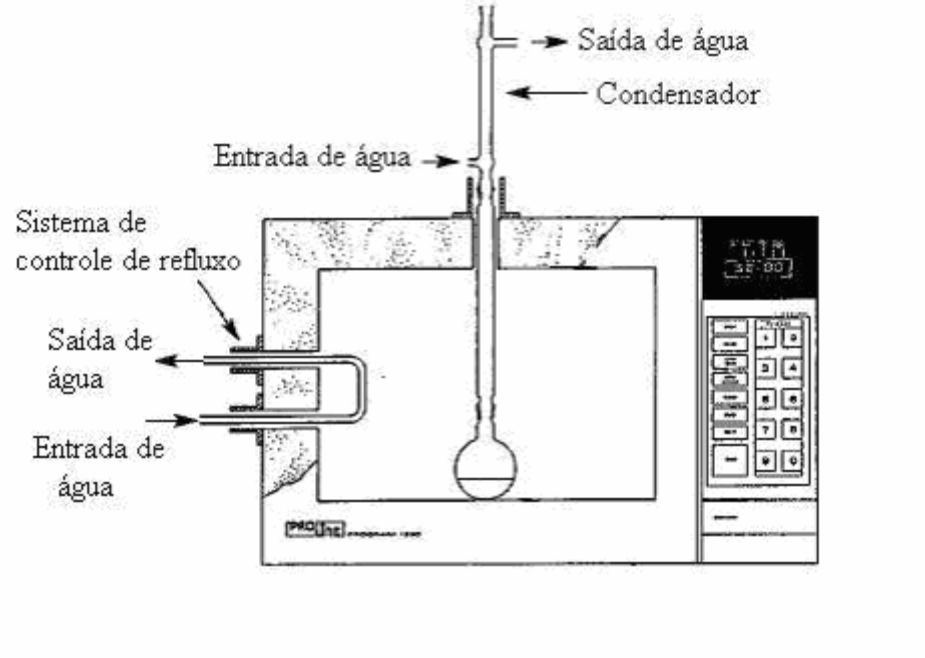


Figura 7: Forno de microondas modificado para refluxo[16]

Juntamente com o desenvolvimento dos fornos, os recipientes utilizados nos processos químicos, estão sendo redesenhados e adaptados aos fornos de microondas. Freqüentemente, as reações são realizadas em recipientes fechados, possibilitando assim, que o vapor formado provoque pressão sobre a reação. Para um eficiente aquecimento, os recipientes são feitos, normalmente, de politetrafluoroetileno (PTFE) ou material similar. Com o objetivo de maior segurança, estes recipientes estão sendo projetados com válvula de escape ou membranas de ruptura, pois são saídas seguras caso a pressão se exceda.[15]

5 A IRRADIAÇÃO POR MICROONDAS EM LABORATÓRIOS

5. A IRRADIAÇÃO POR MICROONDAS EM LABORATÓRIOS

Fornos de microondas se constituíram, ao longo dos anos, equipamentos comuns à maioria dos laboratórios de química. Várias técnicas de rotina passaram a ser realizadas mais rápida e eficientemente a partir da utilização do forno de microondas. A seguir, estão descritas algumas técnicas laboratoriais às quais tem sido promovidas por microondas.[17]

- Secagem de Vidrarias: vidrarias utilizadas em experimentos que envolvem compostos sensíveis à umidade, como por exemplo, compostos organometálicos, são secadas rápida e eficientemente pelas microondas. Após cerca de 15 minutos, na potência máxima, um conjunto completo de vidrarias para destilação pode ser seco nos fornos de microondas. As vidrarias podem ser secas pelos próprios alunos, sem a necessidade de técnicos auxiliares.
- Ativação de placas delgadas para cromatografia: as placas delgadas para cromatografia, tanto de vidro como de plástico são preparadas através da deposição de um adsorvente. É conveniente ativar a placa através de um aquecimento, após a deposição do material. Com aquecimento convencional, a placa é ativada após cerca de 2 horas, enquanto que em um forno de microondas, na potência média, ocorre em apenas 15 minutos.
- Revelação de placas delgadas para cromatografia: a revelação de placas delgadas pode ser realizada pela pulverização da superfície da placa com ácido sulfúrico concentrado, sendo após, irradiada por microondas durante 30 a 60 segundos, na potência máxima.

- Regeneração de adsorventes de cromatografia: a sílica, utilizada para o desenvolvimento das placas de cromatografia, é cara e pode ser reutilizada após ser lavada com um solvente polar apropriado e seca pela irradiação de microondas.
- Regeneração de materiais de secagem: A sílica gel é utilizada amplamente em laboratórios de química para retirar a umidade dos materiais. Mesmo totalmente saturada de água, a sílica é seca em apenas 5 minutos, nos fornos de microondas na potência máxima.
- Regeneração de peneiras moleculares: Compostos líquidos voláteis são adsorvidos através dos poros das peneiras moleculares. Essas peneiras são regeneradas rapidamente quando irradiadas com microondas.[17]

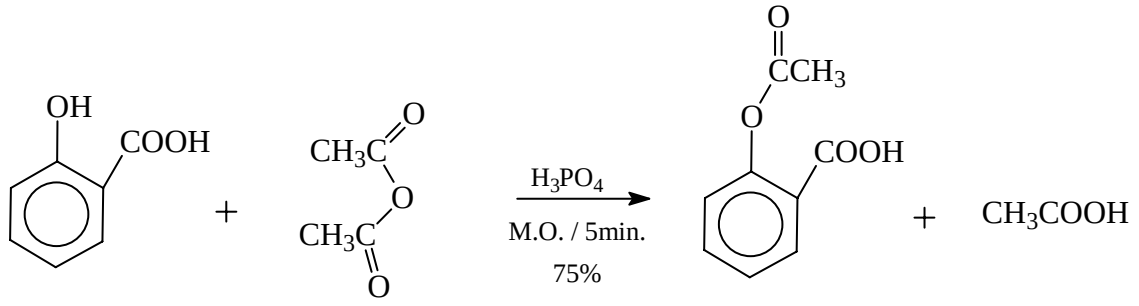
5.1 Uso da irradiação por microondas em laboratórios de graduação

Reações orgânicas normalmente são lentas, pois em geral, essas reações requerem técnicas como destilação, refluxo, banhos de óleo, entre outras. O longo tempo necessário para os experimentos orgânicos é uma dificuldade para os docentes, pois muitas reações são impossíveis de serem realizadas no período de aula, além de se tornarem desinteressantes e cansativas para os alunos. O uso dos fornos de microondas nos laboratórios de graduação vem se tornando gradativamente uma ferramenta importante para contornar este problema, sendo que, reações que levam horas ou requerem temperaturas elevadas, podem ser facilmente conduzidas em minutos.

Neste capítulo apresentaremos alguns exemplos de técnicas clássicas de um laboratório de química orgânica experimental que foram modificadas para uso do forno de microondas.

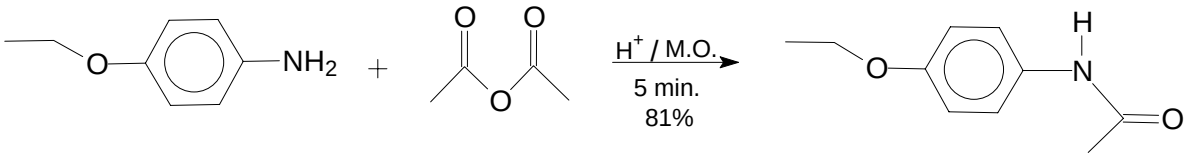
A síntese do ácido acetil salicílico, um analgésico conhecido comumente como aspirina®, é amplamente realizada para introduzir a química orgânica experimental a alunos de graduação em Química e Farmácia. A síntese do ácido acetilsalicílico, da maneira convencional, ocorre sob refluxo por 2 horas. Em um forno de microondas, com 30% da potência, a síntese do ácido acetilsalicílico, através da reação do ácido salicílico e do anidrido acético, utilizando ácido fosfórico como catalisador, ocorre em apenas 5 minutos, com 75% de rendimento.[18]

Equação 3:



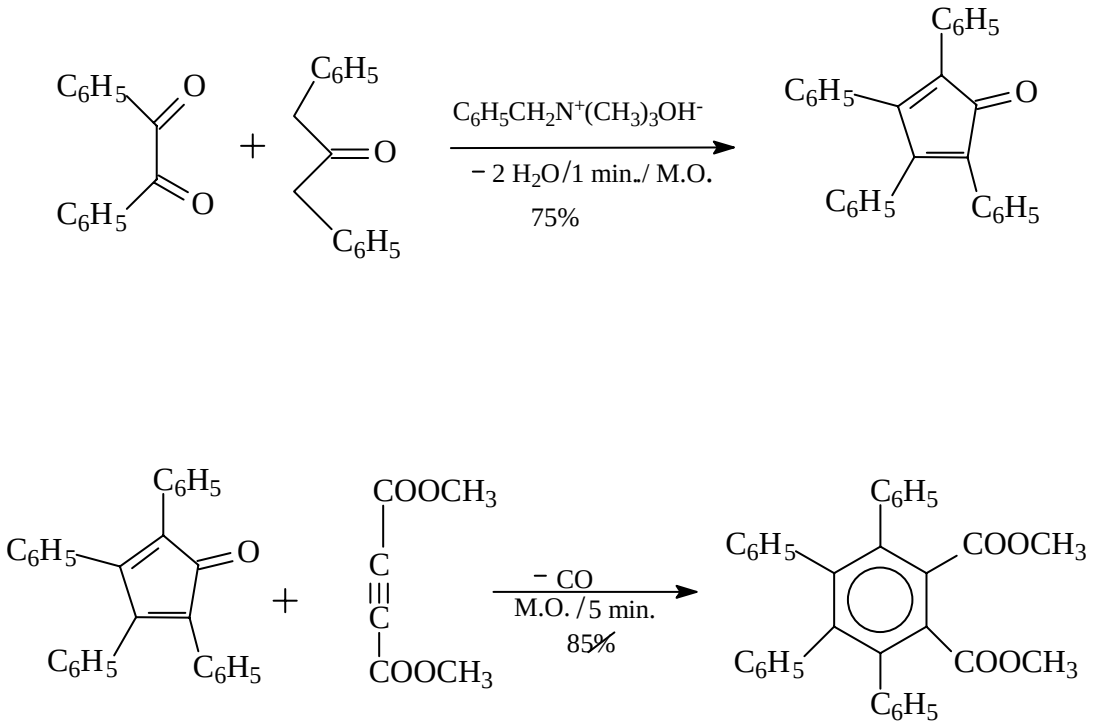
Outras drogas, como a acetanilida, acetaminofeno e fenacetina podem ser preparadas através da reação do ácido acético com anilina, p-aminofenol e p-fenatidina respectivamente, de maneira muito semelhante à aspirina®, tanto do modo convencional, como sob as radiações de microondas. A Equação 4 mostra a síntese sob microondas da fenacetina.[18]

Equação 4:



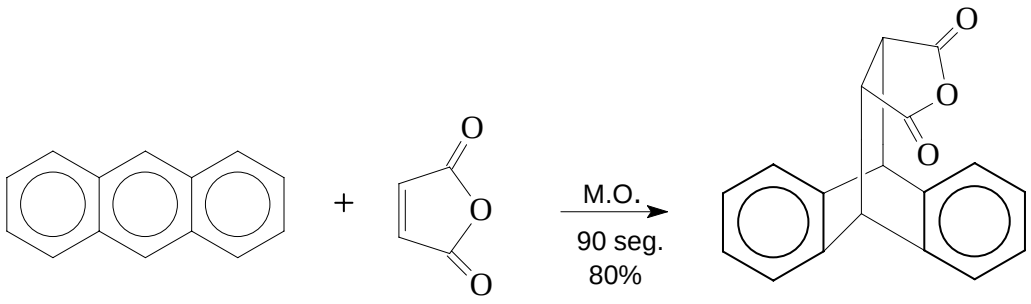
A síntese do tetrafenilciclopentadieno, intermediário na preparação do dimetiltetrafenilftalato, freqüentemente é encontrada nos livros de química orgânica experimental. O método de irradiação por microondas para a condensação aldólica e para a reação de Diels-Alder, (Equação 5), além de rápido, não é trabalhoso, e os produtos formados geralmente possuem alto grau de pureza. A Equação 5 mostra a formação do intermediário tetrafenilciclopentadieno, com 75% de rendimento, e na seqüência, a formação do dimetiltetrafenilftalato, com 85% de rendimento.[19]

Equação 5:



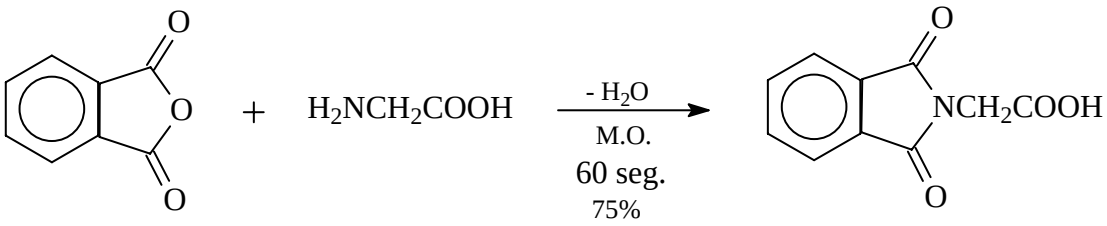
Um outro exemplo que envolve a reação de Diels-Alder, essencial no programa curricular do ensino de química orgânica, que pode ser realizado a partir da irradiação por microondas, é a reação do antraceno com o anidrido malêico. Essa reação, quando é realizada de maneira convencional, leva 90 minutos, enquanto que em forno de microondas ocorre em apenas 90 segundos e com 80% de rendimento (Equação 6).[20]

Equação 6:



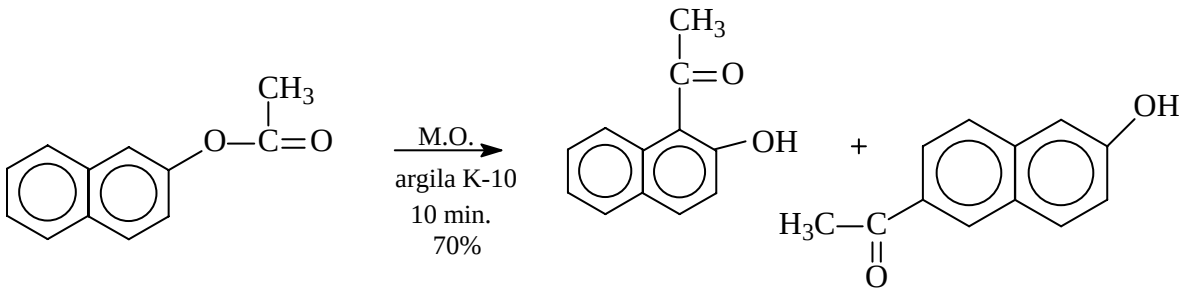
Uma das maneiras de caracterizar aminoácidos é sintetizar seu derivado ftalimídico. A reação de preparação do derivado ftalimídico da glicina pelo método convencional é realizada através de refluxo por 2 horas com tolueno. Com a irradiação por microondas, o uso de solvente não é necessário e a reação ocorre em apenas 1 minuto (Equação 7).[20]

Equação 7:



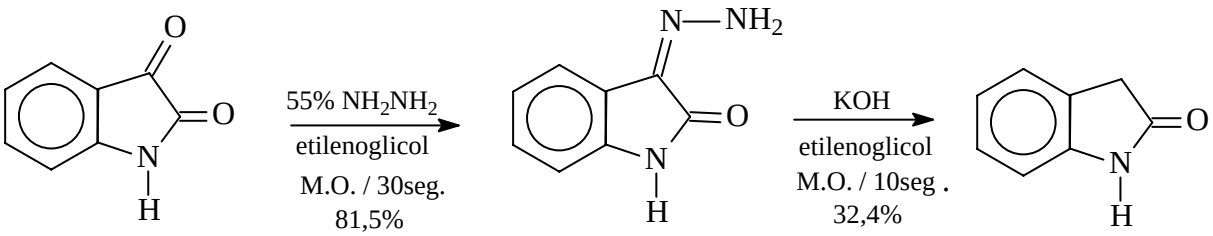
O rearranjo de Fries é uma reação que requer comumente o uso de um ácido de Lewis e um longo tempo de refluxo ou condições fotoquímicas. Esse mesmo rearranjo pode ocorrer em apenas 10 minutos, sem o uso de solvente, em meio seco, utilizando a montmorilonita K-10. Um exemplo do rearranjo de Fries com irradiação de microondas é a formação dos compostos *orto* e *para*-hidroxiacetofenila, na proporção *orto:para* = 9:1, a partir do acetato de β-naftol, em um forno doméstico, após 10 minutos de irradiação, com 70% de rendimento (Equação 8).[21]

Equação 8:



As reações de redução de Wolff-Kishner são raramente realizadas nos laboratórios de graduação, pois a reação é lenta, em torno de 3 a 4 horas, o que impossibilita sua realização no período de aula. A redução de Wolff-Kishner de grupos carbonílicos tem ainda como desvantagem a necessidade de base forte e de temperaturas elevadas (200°C). Outra técnica para essa redução pode ser realizada sob condições mais amenas, mas requer o uso de etóxido de sódio preparado na hora, o que não é indicado para os alunos, pois é preparado com sódio metálico. A redução de Wolff-Kishner, quando realizada sob irradiação de microondas, ocorre em apenas 40 segundos, com elevado teor de pureza, além de utilizar reagentes de fácil manipulação (Equação 9).[22]

Equação 9:



Em resumo, o uso de microondas em laboratórios de graduação, apresenta uma série de vantagens em relação às técnicas convencionais, embora não as substitua.

6 REAÇÕES SEM SOLVENTE

6. REAÇÕES SEM SOLVENTE

Entre as dezenas de artigos pesquisados para a elaboração desta monografia constatou-se a predominância de técnicas que são realizadas na ausência de solvente. Desta forma, considerando que não temos como meta um estudo exaustivo que englobe todas as reações descritas com o uso de microondas, nos limitaremos a descrever alguns exemplos ilustrativos de técnicas realizadas na ausência de solvente.

Os solventes orgânicos voláteis (VOC's), utilizados em muitas reações aquecidas de maneira convencional, atacam a camada de ozônio, beneficiando o aumento do buraco da camada de ozônio, além de serem tóxicos à saúde humana, quando inalados pelas vias respiratórias, através de sua volatilização. Além disso, devem ser tratados antes de serem descartados nos locais receptores. Muitas transformações químicas sob microondas dispensam o uso desses solventes, o que beneficia o homem e o meio ambiente.

Reações sem solvente podem ser facilmente realizadas com a irradiação de microondas, desde que os reagentes adsorvidos nos suportes sólidos possuam momento dipolar e tangente de perda dielétrica elevados. O uso de reagentes suportados não só induzem eficientemente as reações, como também evitam o risco de pressões elevadas em recipientes fechados, além de promover um aumento na velocidade reacional e no rendimento.

Neste procedimento, os reagentes são imobilizados nos poros dos suportes sólidos e tem como vantagem uma boa dispersão do reagente no suporte, seletividade e procedimento fácil e rápido.[5] A reciclabilidade de muitos desses suportes sólidos, bem como sua seletividade, fazem desse processo uma técnica de química verde.

A seguir, descreveremos alguns exemplos selecionados que servirão para ilustrar a generalidade das reações em meio livre de solventes e sob microondas.

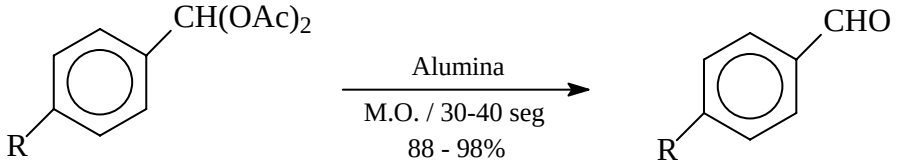
6.1 Reações de Proteção/desproteção

Reações de proteção e desproteção são freqüentemente realizadas na síntese orgânica, como na preparação de monômeros e em precursores farmacêuticos. Estas reações sempre envolvem o uso de ácidos, bases ou reagentes perigosos e sais de metais tóxicos.[5,23]

A quebra de grupos funcionais com o auxílio das microondas, em condições livres de solvente, é uma alternativa atrativa, pois ocorre em condições mais amenas, sem a necessidade de reagentes perigosos.

A desproteção de aldeídos diacetatos é facilmente realizada sob microondas. O diacetato, derivado do aldeído aromático, em um suporte neutro de alumina, sob irradiação de microondas por 40 segundos, regenera o aldeído, como mostra a Equação 10.[5,23]

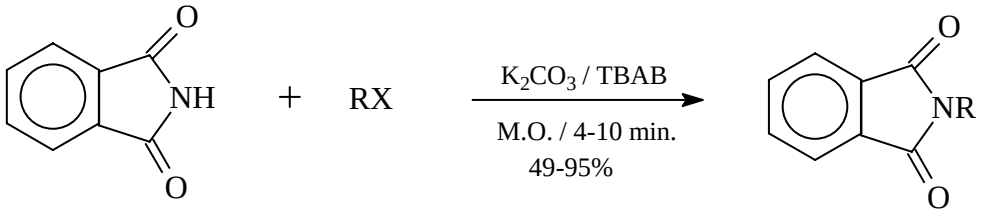
Equação 10:



R = H, Me, CN, NO_2, $OCOCH_3$

Uma variedade de reações de proteção podem ser realizadas sob microondas, sem o uso de solventes, como as reações de *N*-alquilação, através de agentes de transferência de fase, como o brometo de tetrabutilamônio (TBAB). A *N*-alquilação de um grupo ftalimídico em presença de carbonato de potássio, sob microondas, está representada na Equação 11.[23]

Equação 11:



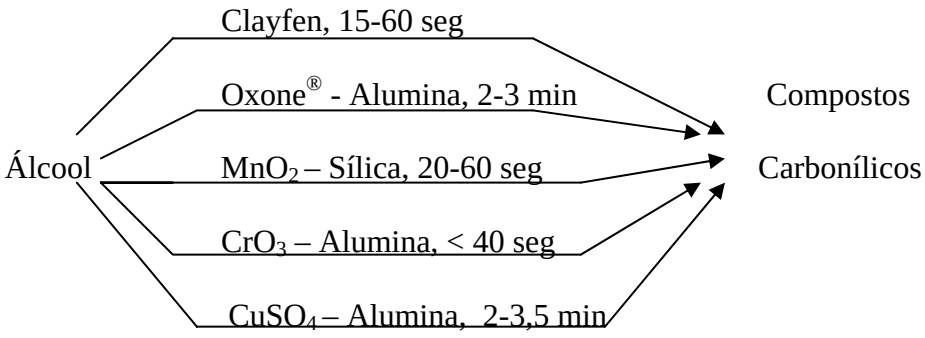
6.2 Reações de oxidação

Reagentes com íons metálicos são muito utilizados como oxidantes em síntese orgânica, como o permanganato de potássio, dióxido de manganês, trióxido de cromo, dicromato de potássio, entre outros. A utilização destes reagentes nos processos de oxidação deve ser evitada, pois esses metais são tóxicos e de difícil deposição. Além disso, esses metais podem vir a formar complexos metálicos, o que prejudica a reação.[5,23]

A imobilização de reagentes metálicos nos suportes sólidos elimina em muito as desvantagens citadas acima, pois os reagentes metálicos suportados podem ser regenerados, diminuindo a deposição de metais pesados no ambiente, e ainda são seletivos e de fácil manipulação.[5,23]

Uma série de reagentes suportados podem ser utilizados para oxidar álcoois na obtenção de compostos carbonílicos, sob microondas, sem o uso de solventes, como mostra a Equação 12.[24]

Equação 12:

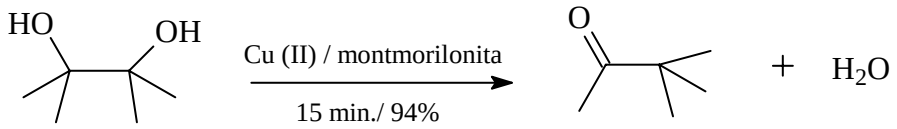


6.3 Reações de isomerização

Numerosas reações de isomerização e rearranjos podem ser realizadas sob irradiação de microondas, sem o uso de solventes, como, por exemplo, o rearranjo de pinacol, através de um suporte de montmorilonita com íons de cobre II.[8]

O rearranjo de pinacol sob essas condições ocorre em apenas 15 minutos e com 94% de rendimento, como mostra a Equação 13, superando a reação feita de maneira convencional, que além de demorada (15h), obtém rendimento de apenas 30% .[8]

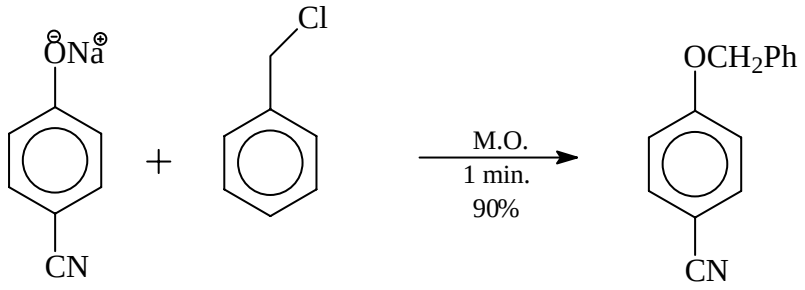
Equação 13:



6.4 Reações de substituição nucleofílica

As reações de substituição nucleofílica de segunda ordem (SN_2) podem ser conduzidas por aquecimento dielétrico em ausência de solventes orgânicos. Como por exemplo, o íon fenólico, um reagente nucleofilico, reage com a epicloridrina, formando o epóxi-éter, em apenas 1 minuto. A reação sob essas condições fornece o mesmo rendimento da reação feita da maneira convencional (90%), porém, esta última leva em torno de 6 horas para se completar (Equação 14).[5]

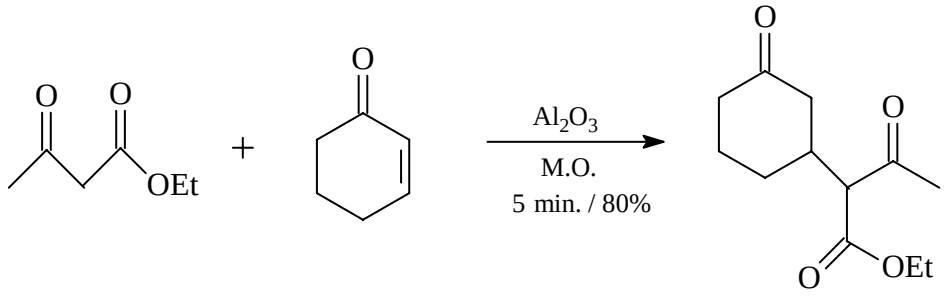
Equação 14:



6.5 Reações de Michael

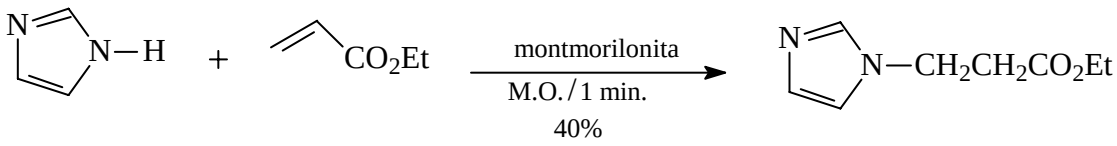
A adição de Michael é um método importante de formação de ligação carbono-carbono em química orgânica e é facilmente realizada sob condições sem solvente, com irradiação de microondas. Os reagentes líquidos são misturados no suporte de alumina, sendo este método especialmente útil para aceptores de Michael cíclicos, como mostra a Equação 15.[8]

Equação 15



O imidazol pode ser condensado via adição de Michael, com suporte de argila básica, como a montmorilonita de Li^+, através da irradiação de microondas por 1 minuto. Essa reação tem um rendimento de 40 %, sendo que não ocorre através do aquecimento convencional (Equação 16).[25]

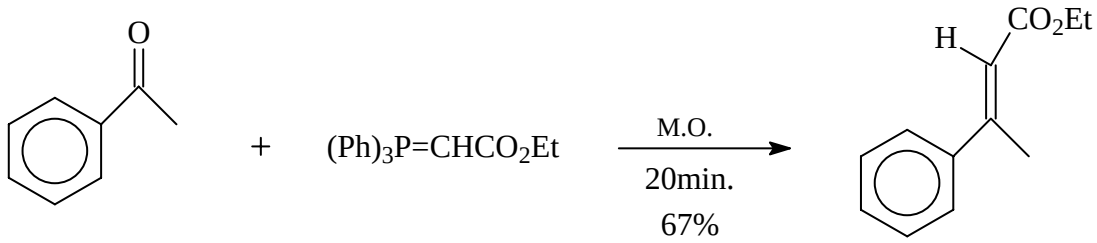
Equação 16:



6.6 Reações de Wittig

Reações do tipo Wittig podem ser conduzidas em frascos abertos, na ausência de solventes, sem a preocupação com a umidade, em fornos de microondas, utilizando-se uma ilida estável nas condições do experimento, como mostra a Equação 17.[8]

Equação 17:



6.7 Reações de Condensação

Várias reações de condensação são realizadas rapidamente sob microondas, em ausência de solvente, como a condensação de Knoevenagel de aldeídos, entre outras.[5,23] Por exemplo, a ciclocondensação de *N*-(trifluoroacetamida)-*o*-arilenodiaminas, sob microondas, com montmorilonita k-10, ocorre em apenas 2 minutos (Equação 18). Essa ciclocondensação ocorre em 20 horas com o aquecimento convencional. A Tabela 2 mostra os diferentes rendimentos da ciclização do monotrifluoroacetil-*o*-arilenodiamina sob irradiação de microondas ou em aquecimento convencional.[25,26]

Equação 18

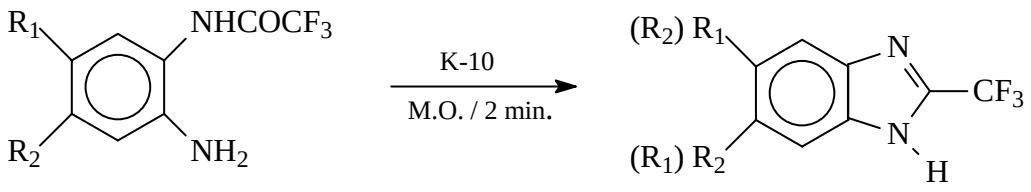


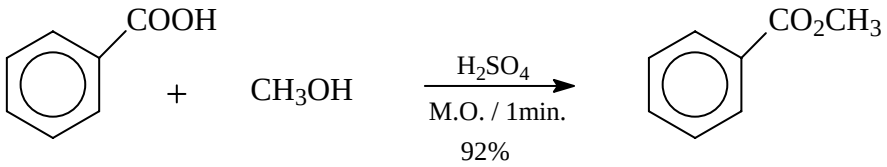
Tabela 2: Rendimento da ciclização do monotriflouroacetil-*o*-arilenodiamina sob aquecimento com microondas e convencional[25]

			Rendimento (%)	
R_1	**R_2**	**Temperatura (°C)**	**M.O. 2 min.**	**Aq. Convencional 20h**
H	H	125	87	23
H	CH_3	127	84	19
NO_2	H	134	95	28

6.8 Reações de Esterificação

A esterificação do ácido benzóico com o metanol, pelo método clássico, é feita com o ácido sulfúrico como catalisador, sendo a mistura aquecida em banho de óleo, com um condensador para refluxo para evitar perdas por evaporação, durante cerca de 80 minutos. Essa mesma reação, realizada sob microondas, em frasco selado, para evitar perdas por evaporação, ocorre em apenas 1 minuto. O rendimento de ambas reações é de 92% (Equação 19).[14]

Equação 19



6.9 Reações de alquilação

A alquilação aniônica conduzida em suporte de alumina reduz bruscamente o tempo de reação em relação ao aquecimento convencional. Sob microondas a reação ocorre em 2 minutos, enquanto no processo convencional o éster é obtido após 5 horas. Nos dois modos de aquecimento, o rendimento foi de 91% (Equação 20).[8]

Equação 20:

$$CH_3COOK + C_8H_{17}Br \xrightarrow[\substack{600\ W/2mim \\ 94\%}]{Al_2O_3} CH_3COOC_8H_{17} + KBr$$

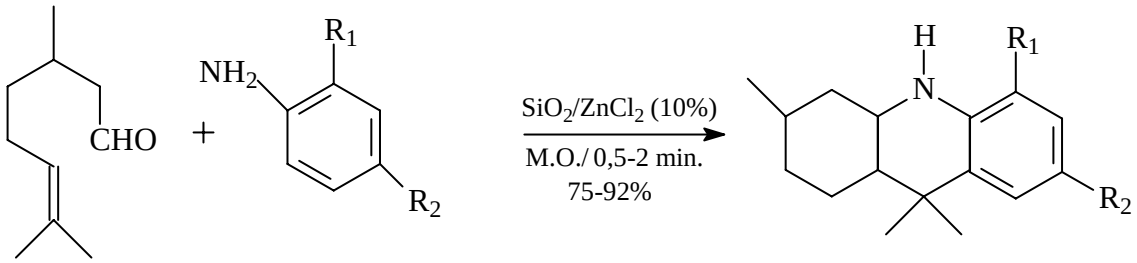
6.10 Síntese de heterocíclicos

Uma variedade de compostos heterocíclicos podem ser sintetizados na ausência de solvente, sob microondas.[5,24,25] Uma reação do tipo hetero-Diels-Alder, que ocorre através da reação intramolecular de *N*-ariliminas com alquenos não ativados, utilizando como catalisador um ácido de Lewis suportado em SiO_2, foi descrita recentemente.[27]

Os derivados da octa-hidroacridina (OHA) são compostos com interesse farmacológico. A preparação do derivado da octa-hidroacridina, o 1,2,3,4,4a,9,9a,10-octa-hidroacridina, de maneira convencional possui muitas desvantagens, como o longo tempo reacional (12 horas), o uso de temperaturas baixas (- 78°C), atmosfera inerte e utilização de solventes orgânicos perigosos.[27]

A preparação de um derivado da octa-hidroacridina através do (+)-citronelal ou diretamente a partir do óleo de citronela, sob microondas, ocorre entre 0,5 a 2 minutos, com o rendimento variando de 75 a 92% (Equação 21).[27]

Equação 21

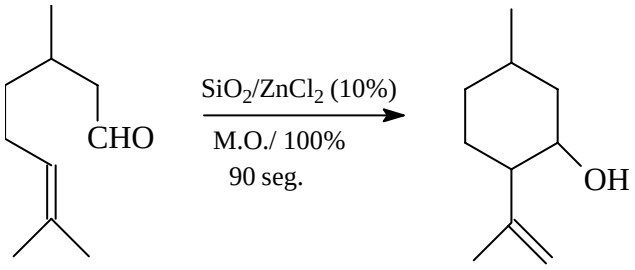


6.11 Reações do tipo “ene”

A ene-ciclisação do (+)-citronelal produz o (-)-isopulegol, um composto utilizado na fabricação industrial do (-)-mentol e na preparação de compostos com atividade biológica.[28]

A produção do (-)-isopulegol pelo método convencional a partir do (+)-citronelal ocorre em 12 horas, a 100°C, com o uso de tetraidrofurano (THF) e 98-98,5% de rendimento. Já, com a irradiação por microondas, a ciclisação do (+)-citronelal, com catalisador suportado, ocorre em apenas 90 segundos, com 100% de conversão ao (-)-isopulegol (Equação 22).[28]

Equação 22



7 CONCLUSÃO

7. CONCLUSÃO

Através desse trabalho, pode-se perceber o quanto é vantajoso a irradiação de microondas na síntese de compostos orgânicos e em outras atividades químicas, tanto para a saúde humana, pois as condições reacionais são mais amenas, quanto para o meio ambiente. Reações feitas sob microondas são mais velozes, o rendimento obtido é maior, e o composto formado é mais puro, quando comparados com o aquecimento convencional. Além disso, reações que não ocorrem por métodos convencionais, podem ser promovidas graças ao uso de microondas.

Reações orgânicas irradiadas com microondas vêm sendo gradativamente incorporadas em técnicas de laboratórios de graduação de química orgânica, devido à maior velocidade das reações, que possibilitam o aprendizado de novas técnicas, e minimizam o tédio de esperar horas por uma reação e, mais importante, propiciam ao aluno o contato com uma nova tecnologia para preparação de compostos orgânicos.

Uma limitação importante do uso de microondas em síntese orgânica é a falta de equipamentos adequados, havendo a necessidade de desenvolvimento de novos equipamentos, especialmente para uso industrial. A modificação dos fornos domésticos, por sua vez, está possibilitando muitas transformações químicas sob microondas, como as reações sob refluxo. O investimento em pesquisas para o desenvolvimento de reatores de microondas para produção em escala industrial já está sendo realizado, o que traz perspectivas de um avanço no uso de microondas na indústria química.

8 BIBLIOGRAFIA

8. BIBLIOGRAFIA

1 Sanseverino, A. M.; *Ciência Hoje* **2002**, *31*, 20

2 Biagio, F.; Almeida, C. M. V. B.; *A indústria Química no contexto da ecologia industrial.* Disponível na internet. http://www.hottopos.com/regeq12/art1.htm. Acessado em jan. 2004

3 Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdoub, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C.; Q*uim. Nova* **2003**, *26*, 123.

4 Página de divulgação da química verde no Brasil. Disponível na internet. http://www.ufpel.tche.br/iqg/wwverde. Acessado em jan. 2004

5 Varma, R. S.; *Advances in green chemistry: chemical syntheses using microwave irradiation.* AstraZeeneca Research Foundation India, Bangalore **2002**, 80p

6 Nuchter, M.; Ondruschka, B.; Jungnickel, A.; Muller, U.; *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 579

7 Sabadini, E.; Barboza, A. C. R. N.; Cruz, M. B. G.; Lorenzetti, M. C. F.; *Quim. Nova* **2003,** *24*, 901

8 Sanseverino, A. M.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 660

9 Amorim, M. C. V.; Sadicoff, B. L.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 102

10 Galema, A. S.; *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 233

11 Jansen, K.; *Verified syntheses of zeolitic materials.* Disponível na internet. http://www.iza-synthesis.org/vol2%20intro%20articles/microwavetech.html. Acessado em fev. 2004

12 Watkins, K. W.; *J. Chem. Educ.* **1983**, *60*, 1043

13 Lidstrom, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J.; *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9225

14 Luhken, A.; Bader, H. J.; *Energy input from microwaves and ultrasound – examples of new approaches to gren chemistry*. Disponível na internet. http://chemsoc.org/networks/learnnet/green/docs/microwave.pdf. Acessado em fev. 2004

15 Cresswell, S. L.; Haswell, S. J.; *J. Chem. Educ*. **2001**, *78*, 900

16 Hogarth, G.; Hayes, P. D.; Ardon, M.; *J. Chem. Educ.* **2002**, *79*, 1249

17 Villemin, D.; Thibault-Starzyk, F.; *J. Chem. Educ.* **1991**, *68*, 346

18 Mirafzal, A. G.; Summer, J. M.; *J. Chem. Educ.* **2000**, *77*, 356

19 Elder, J. W.; *J. Chem. Educ.* **1994**, *71*, 142

20 Bari, S. S.; Bose, A. K.; Chaudhary, A. G.; Manhas, M. S.; Raju, V. S.; Robb, E. W.; *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 938

21 Trehan, I. R.; Brar, J. S.; Arora, A. K.; Kad, G. L.; *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 324

22 Parquet, E.; Lin, Q.; *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 1225

23 Varma, R. S.; *Green Chemistry* **1999,** 1, 43

24 Varma, R. S.; *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 193

25 Loupy, A.; Perreux, L.; *Tetrahedron* **2001**, 57, 9199

26 Bougrin, K.; Loupy, A.; Petit, A.; Daou, B.; Saufiaoui, M.; *Tetrahedron* **2001**, 57, 163

27 Jacob, R. G.; Perin, G.; Botteselle, G. V.; Lenardão, E. J.; *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 6809

28 Jacob, R. G.; Perin, G.; Loi, L. N.; Pinno, C. S.; Lenardão, E. J.; *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3605