

## INSERÇÃO DO CONCEITO DE ECONOMIA ATÔMICA NO PROGRAMA DE UMA DISCIPLINA DE QUÍMICA ORGÂNICA EXPERIMENTAL

Leila Maria Oliveira Coelho Merat<sup>#</sup> e Rosane Aguiar da Silva San Gil\*

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Bl. A, Ilha do Fundão, 21949-900 Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 30/9/02; aceito em 13/12/02

INCLUSION OF ATOM ECONOMY CONCEPT IN AN EXPERIMENTAL ORGANIC CHEMISTRY UNDERGRADUATE COURSE. In this paper, the atom economy concepts are applied in a series of experiments during an experimental organic chemistry class, to implement "green chemistry" in an undergraduate course.

Keywords: atom economy; E factor; undergraduate course.

### INTRODUÇÃO

Por razões tanto econômicas quanto ambientais a Química tem a obrigação de otimizar os seus métodos de síntese, de forma a obter o produto desejado com o máximo de conversão e seletividade e com geração do mínimo de subprodutos e rejeito<sup>1</sup>. Esse conceito, denominado "economia atômica" foi formulado na década de 90 por Trost<sup>2</sup> e Sheldon<sup>3</sup>, e evidencia a importância de uma química limpa, dentro do conceito de mínima agressão ao meio ambiente ("green chemistry"). O uso de água como solvente em algumas reações orgânicas tradicionalmente executadas na presença de solventes orgânicos é um exemplo prático da aplicação do conceito de "química limpa" na minimização do custo e do impacto ambiental<sup>4</sup>. Nos Estados Unidos a indústria química é a maior fonte de poluição tóxica, e essa situação não é diferente em nosso país. Atualmente o conceito de química ambientalmente aceitável já é tema em disciplinas de graduação voltadas para o estudo da implementação de tecnologia de prevenção de poluição<sup>5</sup>, além de base para grandes modificações nos processos industriais, de forma que seu conhecimento e aplicação é hoje imprescindível para os profissionais da área.

A execução de experimentos programados nas disciplinas experimentais das várias áreas da Química é a grande oportunidade que os alunos dos cursos de graduação têm para consolidar o aprendizado de conceitos teóricos e o desenvolvimento de temas ainda pouco explorados em sala de aula. O Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química da UFRJ possui um elenco de disciplinas experimentais, que são oferecidas para os cursos de Química e também para os cursos de Engenharia Química e Farmácia. Os conteúdos programáticos encontram-se em contínua avaliação e adequação, visando manter uma atualização constante com os rumos da química no contexto mundial. Este trabalho foi desenvolvido na disciplina Química Orgânica Experimental II, que tem como objetivos gerais<sup>6</sup>: desenvolver a capacidade do aluno de reconhecer e selecionar utensílios de laboratório a serem empregados nas sínteses propostas, executar com desembaraço os procedimentos utilizados na preparação de vários compostos orgânicos, reconhecer as características gerais das reações realizadas, assim como os ensaios de confir-

mação dos produtos e o cálculo do rendimento do produto obtido em cada reação. O aluno executa uma série de sínteses, preparando e caracterizando intermediários para um produto final (um corante), e também sínteses de produtos em uma única etapa. A preparação de corantes é um dos temas propostos que envolve uma seqüência de sínteses partindo da anilina, enquanto a preparação da acetona é uma das sínteses executadas em uma única aula. As práticas propostas foram selecionadas principalmente dos livros texto sobre experimentos de química orgânica de Mano e Seabra<sup>7</sup> e Vogel<sup>8</sup>.

O objetivo deste trabalho foi fazer com que os alunos pudessem vivenciar no laboratório o conceito de economia atômica durante a síntese de alguns produtos por duas rotas distintas, através do cálculo da porcentagem de utilização atômica (%A), do rendimento obtido e do fator E.

O parâmetro economia atômica ou porcentagem de utilização atômica (representado nesta comunicação como %A) exprime quanto dos reagentes foi incorporado ao produto, segundo a equação estequiométrica da reação. É portanto um parâmetro de natureza teórica, que não leva em consideração o rendimento da reação ou a presença de outras substâncias além dos reagentes, tanto durante a reação (por exemplo solvente) quanto na etapa de purificação do produto. Entretanto é uma ferramenta bastante útil para uma avaliação rápida da quantidade de rejeitos que serão gerados pela reação em pauta.

$\%A = \text{P.M. do produto desejado} / \Sigma \text{P.M. das substâncias produzidas}$

O fator E, definido como a razão entre a soma das massas dos produtos secundários e a massa do produto desejado, leva em consideração todas as substâncias utilizadas na reação, incluindo-se os solventes (exceto água) e a parcela de reagentes não convertidos. Quanto maior o valor do fator E, maior a massa de rejeito gerada e menos aceitável o processo, do ponto de vista ambiental.

$\text{fator E} = \Sigma \text{massas dos produtos secundários} / \text{massa do produto desejado}$

Recentemente foi definido o parâmetro EQ, denominado quociente ambiental<sup>9</sup>, que é calculado conhecendo-se o valor de Q, um fator arbitrário que define a toxidez ("unfriendliness quotient") dos subprodutos obtidos<sup>9</sup>. O parâmetro EQ exprime a aceitabilidade de um determinado processo do ponto de vista ambiental, e baseia-se

\*e-mail: rsangil@iq.ufrj.br

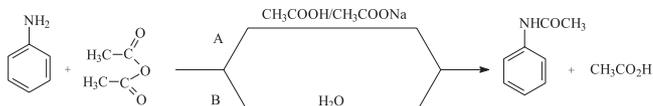
<sup>#</sup> endereço atual: Nucat/PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Bl. G, 21945-970 Rio de Janeiro - RJ

no fato de que, mais importante do que a quantidade de rejeito gerado é o seu impacto sobre o ambiente. Por exemplo, o fator Q do cloro de sódio é 1, enquanto sais de metais pesados (como o cromo por exemplo) tem fator Q na faixa de 100 a 1000.

Neste trabalho os parâmetros %A e fator E foram calculados, tanto para as rotas tradicionais<sup>7,8</sup> quanto para os procedimentos alternativos<sup>10,11</sup>. Devido à dificuldade em inferir o fator Q de alguns dos subprodutos gerados durante as sínteses executadas, o produto EQ não foi determinado. Foram feitas algumas alterações nas quantidades de reagentes indicadas originalmente, de forma a empregar a mesma quantidade do reagente principal nas duas rotas experimentadas em cada síntese, para fins de comparação das eficiências dos processos propostos.

## RESULTADOS

Inicialmente foi estudada a preparação da acetanilida a partir da acetilação da anilina. No procedimento indicado tanto por Mano e Seabra<sup>7</sup> quanto por Vogel<sup>8</sup> (Esquema 1, rota A), o anidrido acético é o reagente acilante e o tampão ácido acético/acetato de sódio é utilizado para minimizar a diacetilação da anilina.

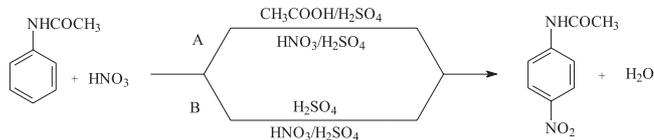


Esquema 1. Preparação da acetanilida

Por outro lado é sabido que o produto de diacetilação da anilina sofre decomposição em presença de água, fornecendo acetanilida e ácido acético. Essa é a base do procedimento proposto por Bell e colaboradores<sup>10</sup>: o tampão ácido acético/acetato de sódio é substituído por água (Esquema 1, rota B). A acetilação inicial da anilina gera ácido acético, que vai manter o pH da mistura reacional na faixa ácida, protonando parcialmente a anilina; por outro lado, qualquer diacetil anilina porventura formada será decomposta pela água presente no meio reacional. Os rendimentos alcançados na rota B (Tabela 1) foram comparáveis aos obtidos na rota A, na presença do tampão, no mesmo tempo de reação. A economia atômica (%A) não foi alterada, porém o fator E foi menor, evidenciando ser a rota B preferencial (Tabela 2): há economia de reagentes (ácido acético glacial e acetato de sódio) e minimização de compostos no rejeito, constituído prioritariamente pelo ácido acético formado estequiometricamente. Como a purificação do produto desejado envolve apenas lavagens com água destilada gelada, não há incorporação de solventes que devam ser incluídos no cálculo do fator E.

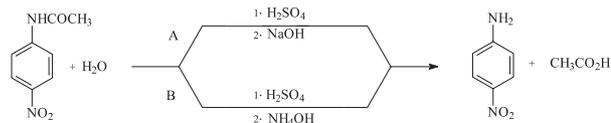
A acetanilida é reagente de partida para a preparação de p-nitro acetanilida, através da nitração da acetanilida. A nitração da acetanilida é normalmente feita com ácido nítrico, em presença da mistura ácido acético glacial/ácido sulfúrico, de forma a manter no meio uma mistura do agente nitrante com força média<sup>7,8</sup> (Esquema 2, rota A). O procedimento alternativo<sup>10</sup> não utilizou o ácido acético glacial, e foi acompanhado do controle rigoroso do tempo de reação (Esquema 2, rota B).

A modificação do procedimento, excluindo o ácido acético e controlando a adição de ácido sulfúrico e do tempo de nitração, propiciou a formação do produto nitrado de interesse em rendimentos comparáveis aos obtidos utilizando ácido acético glacial (diminuição do fator E). Além disso, o tempo de reação pode ser diminuído de 60 para 20 min (Tabela 1).



Esquema 2. Preparação de p-nitro acetanilida

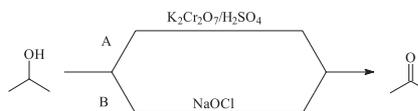
A p-nitro acetanilida é usada para preparar p-nitro anilina, que em uma aula posterior será o reagente da síntese de um corante (via geração do sal de diazônio correspondente, seguido de reação com β-naftol). A hidrólise da p-nitro acetanilida com ácido sulfúrico 70% gera o sulfato ácido correspondente como produto intermediário, que numa etapa posterior é hidrolisado com emprego de base. A literatura sugere que essa hidrólise pode ser conduzida tanto com solução de hidróxido de sódio (rota A) quanto com hidróxido de amônio concentrado (rota B)<sup>7,8,10</sup> (Esquema 3).



Esquema 3. Preparação de p-nitroanilina

A necessidade de conduzir a hidrólise com NH<sub>4</sub>OH em capela pode ser um fator limitante para o uso desse reagente em laboratório. O fator E, por outro lado, poderia ser favorecido, porém os rendimentos alcançados não foram comparáveis (Tabela 1) com consequente aumento no fator E com o uso do NH<sub>4</sub>OH. Dessa forma, a substituição de hidróxido de sódio pelo hidróxido de amônio não se mostrou vantajosa.

Uma das sínteses em uma única etapa proposta na disciplina é a preparação de acetona a partir de 2-propanol. Reações de oxidação de álcoois são executadas usualmente com emprego da mistura de dicromato de sódio ou de potássio e ácido sulfúrico<sup>7</sup> (Esquema 4, rota A). Esse experimento gera soluções ácidas contendo sais de cromo para descarte, o que torna desejável sua substituição por agentes oxidantes menos agressivos ao meio ambiente.



Esquema 4. Preparação de acetona

Hipoclorito de sódio em solução aquosa a 5% apresentou boa atividade na reação de oxidação de cicloexanol a cicloexanona, em meio de ácido acético glacial<sup>10</sup>, com formação de cloro de sódio como subproduto. Resultados similares foram obtidos por Mirafzal e Lozeva<sup>11</sup>, em presença de um agente de transferência de fase. Com base nesses bons resultados, a oxidação do 2-propanol foi tentativamente executada substituindo-se a mistura dicromato de sódio/ácido sulfúrico por hipoclorito de sódio 4-6% (Esquema 4, rota B). O resultado obtido evidenciou a necessidade de otimização do procedimento, já que os rendimentos foram inferiores a 10% (Tabela 1). Por outro lado a substituição do agente de oxidação é prioridade na disciplina, na medida em que a porcentagem de economia atômica

**Tabela 1.** Condições experimentais e rendimentos obtidos nas rotas testadas

Produtos	reagentes	ROTA A			ROTA B			
		quant.	tempo reação (min)	rend.* (%)	reagentes	quant.	tempo reação (min)	rend.* (%)
acetanilida	anilina	7,75 g	10	90	anilina	7,75 g	10	85
	anidrido acético	9,15 g			anidrido acético	9,7 g		
	ácido acético glacial	8,4 g			ácido acético glacial	-		
	acetato de sódio	2,1 g			acetato de sódio	-		
					água	60 mL		
p-nitro acetanilida	acetanilida	5g	60	84	acetanilida	5g	20	90
	ácido nítrico	3,8 g			ácido nítrico	3,9 g		
	ácido sulfúrico conc.	26,2 g			ácido sulfúrico conc.	31,3 g		
	ácido acético glacial	6,25 g			ácido acético glacial	-		
p-nitro anilina	p-nitro acetanilida	3,75 g	20	80	p-nitro acetanilida	3,75 g	20	50
	ácido sulfúrico 70%	20 mL			ácido sulfúrico 70%	20 mL		
	NaOH-20%	20 mL			NH <sub>4</sub> OH conc.	20 mL		
acetona	isopropanol	6 g	30	53	isopropanol	7 mL	30	<10
	dicromato de potássio	11,6 g			dicromato de potássio	-		
	ácido sulfúrico conc.	18 g			ácido sulfúrico conc.	-		
	água	90 mL			água	-		
					hipoclorito de sódio 4-6%	150 mL		

(\*) média de pelo menos três experimentos independentes.

(Tabela 2) e o fator Q (impacto ambiental) favorecem sobremaneira a substituição da mistura oxidante contendo sal de cromo (que gera descarte com fator Q entre 100 e 1000) pelo hipoclorito de sódio (que gera descarte com fator Q igual a 1), ou por outros agentes oxidantes menos agressivos ao meio ambiente.

**Tabela 2.** Resultados de rendimento atômico (%A) e fator E das rotas estudadas

Produtos	% A		fator E	
	Rota A	Rota B	Rota A	Rota B
acetanilida	69	69	1,7	0,7
p-nitro acetanilida	91	91	6,3	5,6
p-nitro anilina	70	70	12,7	21,6
acetona	20	43	10,6	>30

## CONCLUSÃO

Os resultados evidenciaram ser possível introduzir o conceito de economia atômica durante as aulas práticas de química orgânica, em experimentos de rotina, de forma a incentivar os alunos a compararem as rotas de síntese existentes na literatura e os rendimentos dos processos empregando esse conceito. Essa nos parece ser uma metodologia vantajosa, porque permite que os alunos vivenciem durante a graduação a necessidade de minimizar ao máximo a geração de subprodutos durante um processo químico e o descarte de subprodutos poluentes, de forma que possam aplicar estes conceitos no futuro, como profissionais conscientes das vantagens e da necessidade de preservação do meio ambiente.

## AGRADECIMENTOS

As autoras agradecem à Prof<sup>a</sup> E. R. Lachter, pioneira na divulgação do conceito de economia atômica no âmbito do IQ/UFRJ e ao Prof. J. A. P. Bonapace, pela cessão de amostras do reagente hipoclorito de sódio 4-6%; aos funcionários E. C. Cruz e L. S. Benevides pelo apoio técnico e aos alunos A. C. Carelli, A. L. M. Oliveira, A. R. Oliveira Filho, C. B. Conceição, C. N. Santana, D. G. Polck, D. T. Tavares e F. R. Neves, da Escola de Química da UFRJ, que cursaram a disciplina Química Orgânica Experimental II durante o primeiro semestre de 2002 e participaram ativamente na execução dos experimentos descritos nessa comunicação.

## REFERÊNCIAS

- Dupont, J.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 825.
- Trost, B. M.; *Science* **1991**, 254, 1471.
- Sheldon, R. A.; *Chem. Ind.* **1992**, 23, 903.
- Silva, F. M. da; Jones Jr., J.; *Quim. Nova* **2001**, 24, 646.
- Brennecke, J. F.; Stadtherr, M. A.; *Comput. Chem. Eng.* **2002**, 26, 307.
- Faria, H. E. S. V. T.; Apostila de Práticas da Disciplina de Química Orgânica Experimental II, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química da UFRJ, 1998.
- Mano, E. B.; Seabra, A. P.; *Práticas de Química Orgânica*, 3ª ed., Ed. Edgard Blücher Ltda, 1987.
- Vogel, A. I.; *Química Orgânica. Análise Orgânica Qualitativa*, Ed. Ao Livro Técnico S. A., 1982.
- Sheldon, R. A.; *C. R. Acad. Sci., Ser. II: Chim.* **2000**, 3, 541.
- Bell, C. E.; Clark, A. K.; Taber, D. F.; Rodig, O. R.; *Organic Chemistry Laboratory*, Saunders College Publishing, 1997.
- Mirafzal, G. A.; Lozeva, A. M.; *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 7263.