



DOI: 10.69720/Crossref

v.1, n.2, 2024 - Junho

PERIÓDICO CIENTÍFICO INDEXADO



ISSN

International Standard Serial Number

2966-0599

www.ouniversoobservavel.com.br

PROPOSTA “INICIAL” MECANÍSTICA PARA A SÍNTESE DA 2-FENILACETAMIDA A PARTIR DO ISOPOR REGIDA PELA REAÇÃO DE WILLGERODT

Me. Wagner Antonio Farias Doncev
Universidade estadual do Mato Grosso do Sul - (UEMS)
mestre_alquimista@hotmail.com

Orientador: Prof. Dr. Rogério Cesar de Lara da Silva
UEMS- Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul
rcsilva@uems.br

[ISSN: 2966-0599](#)

DOI- 10.5281/zenodo.11868074

REFERÊNCIA

DONCEV, W. A. F.; SILVA, R. C. D. L. D. “INITIAL” MECHANISTIC PROPOSAL FOR THE SYNTHESIS OF 2-PHENYLACETAMIDE FROM Styrofoam GOVERNED BY THE WILLGERODT REACTION. **Revista** : O Universo Observável, Brasil, v. 1, n. 2, p. 2-30, 16 jun. 2024 2966-0599. DOI: <https://doi.org/10.5281/zenodo.11868074>. Disponível em: <https://ouniversoobservavel.com.br/>. Acesso em: 16 jun. 2024.

CITAÇÃO COM AUTOR INCLUÍDO NO TEXTO

Doncev e Silva (2024)

CITAÇÃO NO FINAL DO PARÁGRAFO

(DONCEV; SILVA, 2024)



WAGNER ANTONIO FARIAS DONCEV

SÍNTESE DA 2-FENILACETAMIDA A PARTIR DA RECICLAGEM DO POLIESTIRENO EXPANDIDO (EPS)

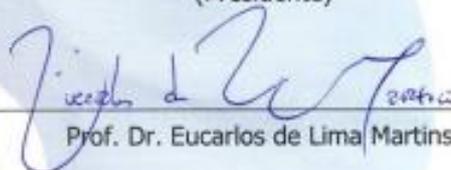
Este exemplar compreende a redação final da dissertação de mestrado defendida por Wagner Antonio Farias Doncev.

Dourados/MS, 16 de fevereiro de 2024.

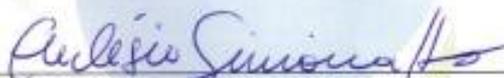
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Rogério Cesar de Lara da Silva
(Presidente)



Prof. Dr. Eucarlos de Lima Martins



Prof. Dr. Euclésio Simionatto

Dourados/MS, fevereiro de 2024.

RESUMO

Este projeto explora a aplicação da reação de “Willgerodt” na síntese de 2-fenilacetamida a partir do poliestireno expandido (EPS), abordando a problemática ambiental associada à reciclagem do EPS, comumente conhecido como isopor®. Para a proposta de reciclagem do EPS, foi desenvolvido um sistema reacional, do tipo “autoclave”, com controle de temperatura e agitação dos reagentes, além do acoplamento de um canhão de laser para o acompanhamento da reação de produtos a reagentes sendo estes monitorados pelo desenvolvimento de um software denominado “LabVIEW”. No sistema reacional para conversão do monômero estireno em 2-fenilacetamida foram utilizados enxofre ortorrômbico (S₈) como catalizador, hidróxido de amônio (PA) e álcool etílico (PA) como solvente. O sistema reacional no autoclave desenvolvido permaneceu por um período de 236 horas, sendo consumido uma energia total de 42,3MJ. Após a separação da 2-fenilacetamida por meio de filtração a vácuo e recristalização em água/metanol o rendimento obtido foi de 11,54%. A confirmação da conversão do monômero estireno em 2-fenilacetamida através da reação proposta de Willgerodt foi realizada pelas técnicas espectroscópicas de RMN de ¹H e ¹³C, Infravermelho e raio-X. A reação de Willgerodt oferece uma abordagem eficaz e versátil para a transformação do monômero estireno proveniente do EPS, em 2-fenilacetamida. É um intermediário valioso na produção de diversos outros produtos industriais, incluindo fármacos, cosméticos e agroquímicos.

Palavras-chave: Síntese, 2-fenilacetamida, mecanismo e Willgerodt.

ABSTRACT

“INITIAL” MECHANISTIC PROPOSAL FOR THE SYNTHESIS OF 2-PHENYLACETAMIDE FROM Styrofoam GOVERNED BY THE WILLGERODT REACTION

This project explores the application of the “Willgerodt” reaction in the synthesis of 2-phenylacetamide from expanded polystyrene (EPS), addressing the environmental issues associated with the recycling of EPS, commonly known as Styrofoam. For the EPS recycling proposal, an “autoclave” type reaction system was developed, with temperature control and agitation of the reagents, in addition to the coupling of a laser cannon to monitor the reaction of products to reagents being monitored by the development of a software called “LabVIEW”. In the reaction system for converting the styrene monomer into 2-phenylacetamide, orthorhombic sulfur (S8) was used as a catalyst, ammonium hydroxide (PA) and ethyl alcohol (PA) as a solvent. The reaction system in the autoclave was developed for a period of 236 hours, with a total energy consumption of 42.3MJ.

After separation of 2-phenylacetamide through vacuum filtration and recrystallization in water/methanol, the yield obtained was 11.54%. Confirmation of the conversion of the styrene monomer into 2-phenylacetamide through the proposed Willgerodt reaction was carried out using ¹H and ¹³C NMR, Infrared and X-ray spectroscopic techniques. The Willgerodt reaction offers an effective and versatile approach for transforming the styrene monomer from EPS into 2-phenylacetamide, which is a valuable intermediate in the production of various industrial products, including pharmaceuticals, cosmetics and agrochemicals.

Keywords: Synthesis, 2-phenylacetamide, mechanism and Willgerodt.

1 INTRODUÇÃO

O Brasil e o mundo geram uma grande quantidade de resíduos de polímero, entre eles, o poliestireno expandido (EPS). Apesar da baixa densidade, o EPS ocupa grande volume, o que onera o transporte e, portanto, sua reciclagem. A produção mundial de EPS no ano de 2016 foi de cerca de 5 milhões de toneladas/ano, sendo destaque para a Ásia, com consumo de 2 milhões, Europa, um milhão e os Estados Unidos, com 700 mil toneladas. O Brasil representa apenas 1% do mercado global, e tem grande potencial de expansão em segmentos como construção civil e setores de embalagens e automotivo, sendo que mais de 75 mil toneladas não foram reciclados (Jesus et al., 2019).

Com mais de 100.000 toneladas produzidas por ano (somente no Brasil), o EPS está presente em nosso dia a dia de inúmeras formas, sendo um mercado promissor, na síntese e no consumo, porém, ele se torna um problema quando se refere a reciclagem, ou seja, apenas 34 mil toneladas são recicladas por ano em nosso país (Albuquerque, et al., 2021).

Seria possível aproveitar essa molécula que nos rodeia de diversas formas em um produto de maior valor econômico? Como resposta diríamos que SIM. Pois uma hipótese seria a aplicação da pirólise, na qual se tem a conversão do poliestireno (isopor®) em monômero de estireno, como visualizado na Figura 01.



Figura-01: Conversão do poliestireno para o estireno através da aplicação da pirólise, fonte: Próprio autor.

Agora de posse do nosso monômero de estireno, um hidrocarboneto aromático não saturado, é possível reagí-lo com a amônia através da reação de Willgerodt para transformá-lo quimicamente em uma acetamida aromática de maior valor econômico e reintroduzi-la no mercado para os setores de medicamentos, pesticidas, fungicidas e cosméticos Figura -02.

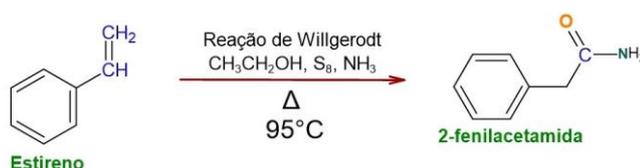


Figura-02: Reação de Willgerodt. Para a síntese da 2-fenilacetamida; além do estireno (reagente de partida), são adicionados em um autoclave enxofre elementar, solução de amônia e álcool metílico (solvente), fonte: Próprio autor.

Na Figura 8, é demonstrado a rota de síntese para inúmeros compostos orgânicos que podem ser sintetizados a partir da molécula 2-fenilacetamida, comprovando assim, a sua alta

reatividade com funções inorgânicas (ácidos, sais e bases) e também com as mais diversas funções de compostos orgânicos. Hoje, seu preço de mercado é de R\$ 600,00 reais 25 gramas, valor bem significativo se compararmos com o R\$ 70,00 reais o Litro do estireno sintetizado pelo processo de pirólise (Interprise, 2022).

2 DISCUSSÃO E ANÁLISE DOS DADOS

A reação global da síntese de Willgerodt na presença de água e em vaso de reação hermeticamente fechado, aquecido e sob agitação constante (Figura 03).

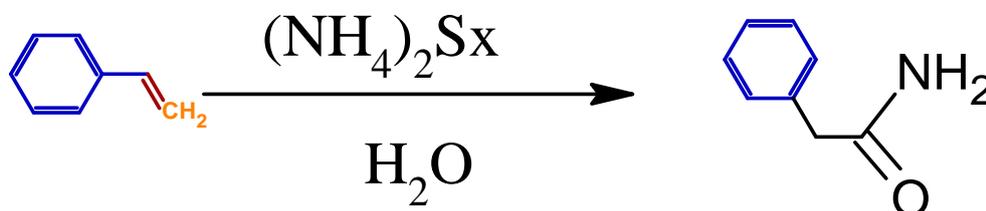


Figura-03: Reação global de Willgerodt

Tendo como base os reagentes usados na síntese e o produto formado, descrevemos uma proposta de mecanismo para a reação e formação da 2-fenilacetamida. Na primeira etapa do mecanismo, o nucleófilo com seu par de elétrons livre e de comportamento básico (S_8), ataca o carbono primário (Eletrófilo) que por aceitar um par de elétrons do enxofre, o mesmo se comporta como um ácido Lewis na molécula do estireno (Figura 04).

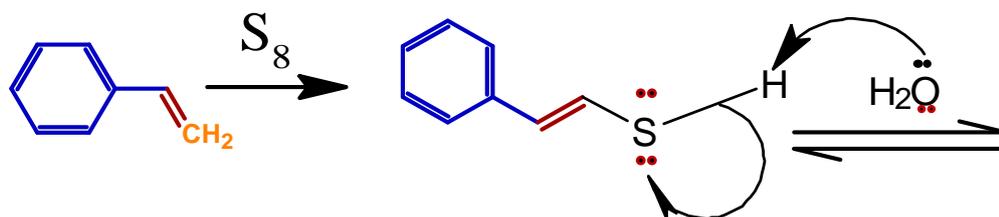


Figura-04: Etapa 01, Início da reação de Willgerodt

A reação segue, Figura 05 e no passo seguinte (II), com a água (se comportando como ácido) atacando o hidrogênio (Formando o íon hidrônio) ligado ao enxofre deixando a Tautomeria intermediária, Figura 06, da espécie do ion-Tioetilbenzeno estabilizada por ressonância (Etapa III).

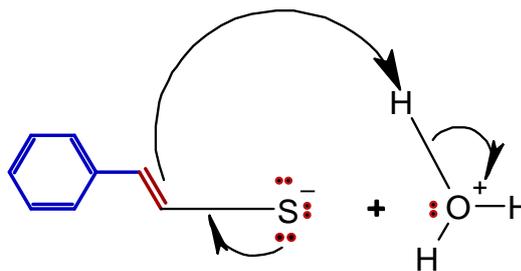


Figura-05: Etapa II, Formação do ion-Tioetilbenzeno

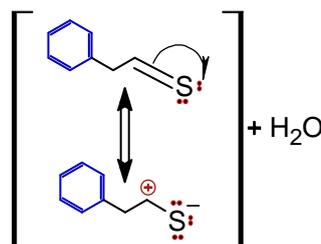


Figura-06: Etapa III, Formação da tautomeria

Na etapa IV, o par de elétrons livres do nitrogênio que forma a espécie amônia (que se comporta como uma base, e se encontra em excesso dentro do vaso de reação), ataca o carbono primário do íon-Tioetilbenzeno para formar um novo composto químico intermediário, o íon da 2-feniltioamina (tendo o enxofre com carga negativa e o nitrogênio com carga positiva), sofre Prototropismo (Figura 07).

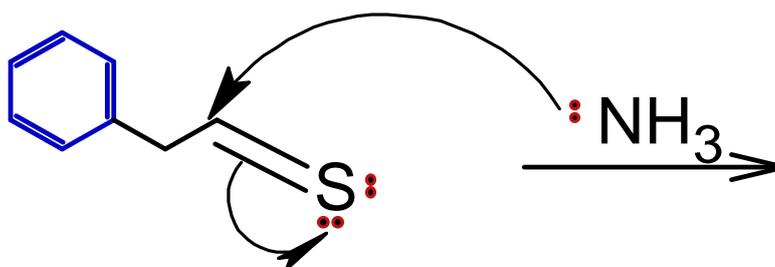


Figura-07: Etapa IV, Amônia atacando o íon-Tioetilbenzeno

A reação segue, Figura 08, e em seguida, libera como subproduto, o sulfeto de hidrogênio (excelente grupo abandonador), dando sequência na proposta mecanística para a síntese da 2-fenilacetamida através da reação de Willgerodt (WILLGERODT-KINDLER, 2014), etapa V.

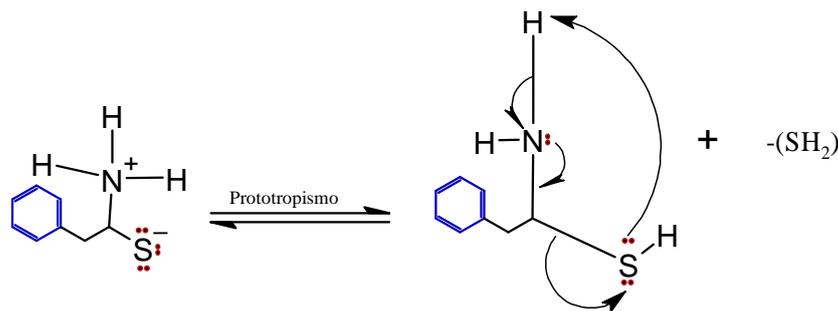


Figura-08: Etapa V, Prototropismo e liberação do gás sulfeto de hidrogênio

Na etapa IV, a 2-fenil-etanamina é atacada no seu carbono primário pelo par de elétrons livres do enxofre para o formar um novo Íon da espécie intermediária (2-fenil-tioamina) que, agora possui o nitrogênio da amina e o enxofre com densidades das cargas elétricas equivalentes (ambos com cargas negativas), é atacada agora, pelo par de elétrons do oxigênio da água que nessa fase dos intermediários mecanísticos ela se comporta como base (Figura 09).

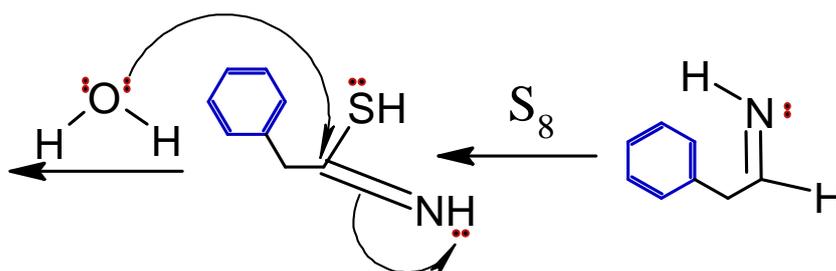


Figura-09: Etapa VI, formação da espécie intermediária 2-fenil-tioamina

Na VII (sétima) e última etapa da reatividade orgânica proposta, se repete o Prototropismo e mais uma vez o sulfeto de hidrogênio aparece como grupo abandonador, e como consequência a espécie se estabiliza na forma molecular da 2-fenilacetamida (produto de objetivo principal e majoritários da síntese), (Figura 10).

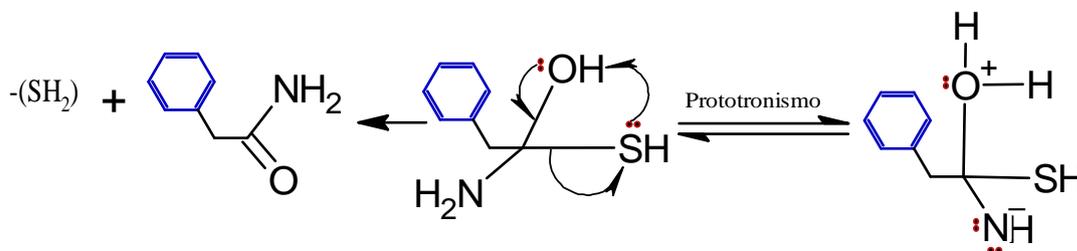


Figura-10: Prototropismo e Formação da 2-fenilacetamida

Na Figura-11: aparece o Mecanismo na íntegra para melhor interpretação e escrutinação

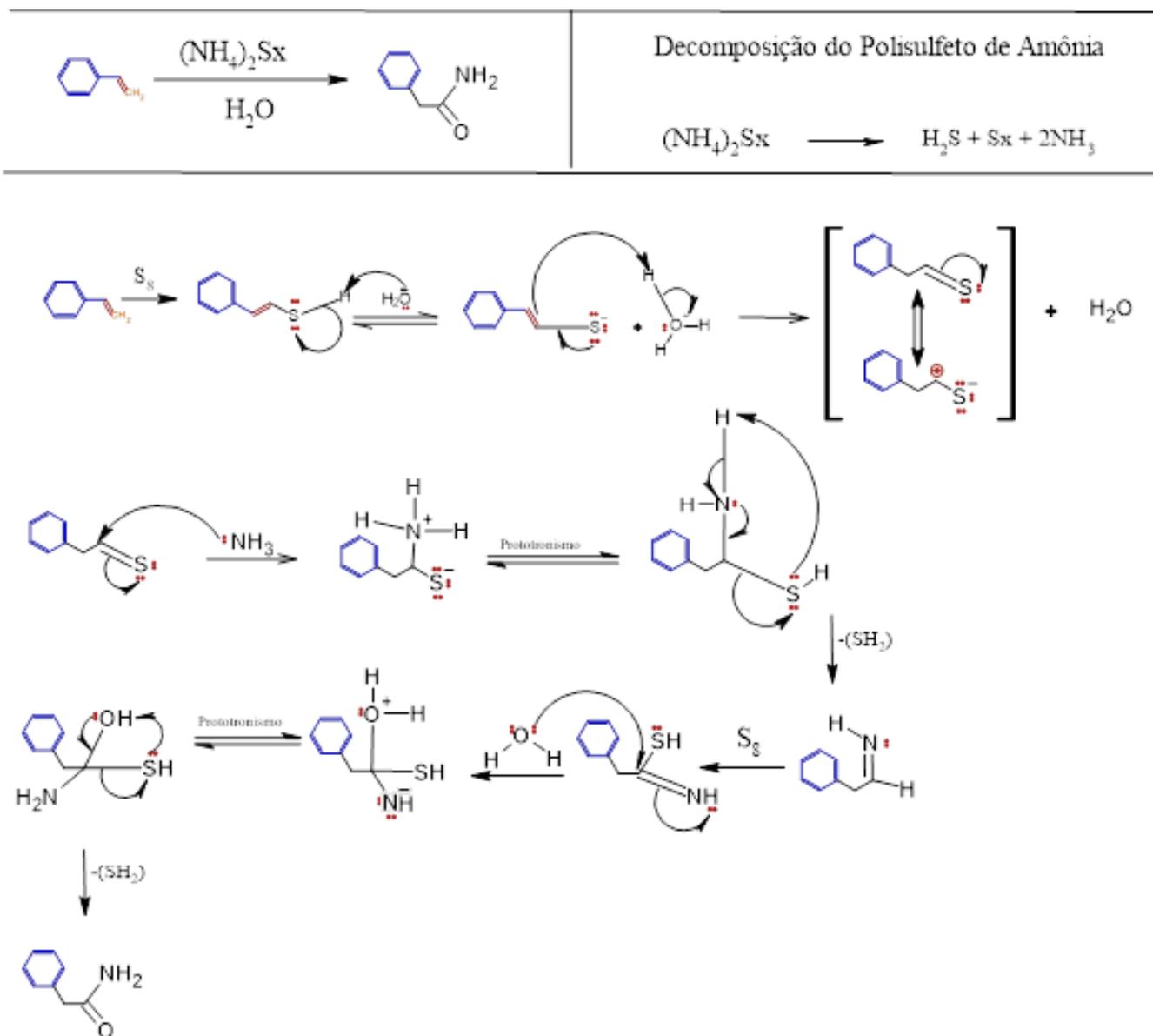


Figura 11: Mecanismo proposto para síntese da 2-fenilacetamida através da reação de Willgerodt.

3 CONCLUSÕES

A abordagem proposta, desde a pirólise até a síntese química e aplicação estratégica, representa uma solução holística para o desafio ambiental do isopor®. Ao transformar um resíduo problemático em produtos valiosos, não apenas mitigamos a poluição, mas também promovemos a sustentabilidade e a geração de valor econômico. Essa iniciativa exemplifica a harmonia entre inovação, responsabilidade ambiental e benefícios econômicos.

Este estudo demonstrou a viabilidade e benefícios econômicos da utilização da pirólise para a reciclagem do EPS, transformando-o em estireno e posteriormente em 2-fenilacetamida através da reação de “Willgerodt” de forma simples, barata e com pouco uso de reagentes, propondo uma solução inovadora que visa não apenas abordar o problema do EPS, mas também transformar esse resíduo em uma fonte valiosa de matéria-prima, promovendo a economia circular (renovável).

Importante ressaltar também, o método barato e eficiente desenvolvido na purificação do produto, desde a filtração a vácuo a baixas temperaturas, até a separação do alcatrão de autoclave que aparece impregnado nos cristais da 2-fenilacetamida, o mesmo, apresenta as mesmas propriedades de solubilidade da acetamida aromática frente ao álcool metílico, acetona e éter e álcool isopropílico, porém, insolúvel em água, desta forma, a água foi adotada como sendo o solvente universal nas três primeiras etapas de purificação, esse processo, garantiu a purificação do produto sintetizado com alto grau de pureza.

Desta forma, a reação de Willgerodt para a síntese da 2-fenilacetamida proposta, foi obtida com sucesso. Entretanto o rendimento do produto obtido se demonstrou baixo com um valor de 11,54%. Vale ressaltar que o valor de mercado de 25g da 2-fenilacetamida se apresenta na faixa de aproximadamente R\$ 625,00 reais em valores atuais de hoje, quando comparado a 1 Litro do monômero de estireno R\$ 60,00 reais, ou seja, a 2-fenilacetamida apresenta alto valor de mercado.

✓ **2 Pontos Importantes a serem analisados no mecanismo proposto:**

1º- A relação energética de calor transferido para o aquecimento do vaso de reação com água até a temperatura de 95 °C comparado com o mesmo volume de reagentes para a mesma temperatura, demonstrou ser 80% maior no decorrer de 10h; mas como é possível a água absorver mais energia calorífica do que a síntese que é endotérmica? A Resposta para a pergunta é: Parte das etapas mecanísticas da reação de Willgerodt para a síntese da 2-fenilacetamida são endotérmicas e outras exotérmicas, mas a reação global é endotérmica.

2º - O mesmo rendimento para a síntese da 2-fenilacetamida foi alcançado aproveitando o polissulfeto de amônia proveniente das sínteses anteriores (que em outrora era descartado) adicionando $\frac{1}{4}$ da massa do enxofre ortorrômico, pressões em função das temperaturas permaneceram semelhantes a da síntese convencional deste projeto; porém, o rendimento caiu drasticamente (aparecendo apenas traços de formação do produto, ou seja menos de 1%) quando o reator é alimentado apenas com o polissulfeto de amônia e “ZERO” de enxofre molecular, os dados das pressões em função das temperaturas se demonstraram incoerentes (altas) quando comparado com o modelo convencional estudado neste projeto. Os valores dos rendimentos encontrados para a síntese da 2-fenilacetamida em função da concentração do enxofre amarelo comprovam a “harmonia mecanística” proposta, ou seja: A reação de Willgerodt para a conversão química do estireno em uma acetamida aromática ocorre a partir da flor de enxofre e não do enxofre atômico ou espécie iônica (composta de enxofre) proveniente da decomposição do catalizador polissulfeto de amônia.

Outro fator relevante do trabalho, foi a construção de um autoclave de bancada com capacidade de monitoramento de pressão, temperatura, tensão, corrente e acompanhamento da formação dos produtos através do desenvolvimento de software LabVIEW. Este autoclave se mostra eficiente para o acompanhamento de reações orgânicas em bancada laboratorial, não somente para a 2-fenilacetamida, mas também para outros tipos, quando da necessidade da conversão de seus parâmetros experimentais, para um escala maior ou até mesmo industrial.

AGRADECIMENTOS

De forma indelével e com muita gratidão, quero ressaltar que "o presente trabalho foi realizado com apoio do Programa Institucional de Bolsas aos Alunos de Pós-Graduação da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul (PIBAP/UEMS)."

REFERÊNCIAS

Albuquerque, E. P; Guedes, R. I. O. A utilização de painéis monolíticos de poliestireno expandido (EPS) em elevação de paredes na construção civil. 21/10/2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Civil) FACULDADE DE EDUCAÇÃO E MEIO AMBIENTE, ARIQUEMES. RO, 2021. Disponível em: <https://repositorio.unifaema.edu.br/handle/123456789/3057>. Acesso em: 23 jan. 2024.

INTERPRISE INSTRUMENTOS ANALITICOS. LTDA

Disponível em: <https://interprise.com.br> Acessado em: 10/02/2022

Jesus, L.C.C; da Luz, S.M; Leão, R. M; Zattera, A. J; Amico, S.C. Comportamento térmico de compósitos de poliestireno reciclado reforçado com celulose de bagaço de cana. Revista Matéria. v.24, n 03, 2019.

WILLGERODT-KINDLER Reaction. Organic Chemistry Portal, 14 jan. 2014. Disponível em: <https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/willgerodt-kindler-reaction.shtm>. Acesso em: 14 jan. 2024.