



Síntese da Acetanilida: uma proposta de atividade experimental utilizando a química verde

H. Mello 1^a, E.T. Lopes 2^b M. S. Neves 3^c

^aHeloisa de Mello (helodemello@hotmail.com)

^bEdinéia Tavares Lopes (edineia.ufs@gmail.com)

^cMateus Santos Neves (mateus_santosn@hotmail.com)

ARTICLE INFO

Recebido: 15 de agosto de 2019

Aceito: 20 de setembro de 2019

Disponível on-line: 6 de junho de 2020

Palavras chave:

Educação Ambiental

Atividade Experimental

Mecanoquímica

Química Verde

E-mail:

helodemello@hotmail.com

edineia.ufs@gmail.com

mateus_santosn@hotmail.com

ISSN 2007-9842

© 2019 Institute of Science Education.

All rights reserved

ABSTRACT

With the need of adaptation of the Pedagogical Projects of the Courses and Graduation of Chemistry in Brazil and inclusion of Environmental Education as an essential and permanent theme in the training of teachers, this work reports an activity carried out with the students of the discipline of Experimental Organic Chemistry using Green Chemistry as a cross-cutting theme for the discussion on Environmental Education.

Com a necessidade de adequação dos Projetos Pedagógicos dos Cursos e Graduação de Química no Brasil e inclusão da Educação Ambiental como tema essencial e permanente na formação de professores, este trabalho tem como objetivo relatar uma atividade realizada com os estudantes da disciplina de Química Orgânica Experimental utilizando a Química Verde como um tema transversal para a discussão sobre Educação Ambiental.

I. INTRODUÇÃO

No Brasil as Diretrizes Curriculares Nacionais para Educação Ambiental (DCNEA - Resolução nº2 de 15 de junho de 2012, Parecer CNE/CP 14/2012) afirmam que a EA é componente integrante, essencial e permanente da Educação Nacional, devendo estar presente, de forma articulada, nos níveis e modalidades da Educação Básica e Superior e que, para isso, as instituições de ensino devem promovê-la integradamente nos seus projetos institucionais e pedagógicos (Junior, 2016).

Atualmente os Projeto Pedagógico dos Cursos de graduação do país vem sendo reformulados para atender as DCNs da Formação Inicial e Continuada dos Profissionais do Magistério da Educação Básica (Resolução nº 2, de 1º de julho de 2015, Parecer CNE/CP 02/2015) e isso inclui o cumprimento das DCNEA. A proposta que o curso de Licenciatura em Química do Campus Itabaiana da Universidade Federal de Sergipe (UFS), campus de Itabaiana, vem trabalhando e que envolve a área de Química Orgânica (QO) propõe abordar o conceito de Química Verde (QV) de forma que seus princípios sejam inseridos de maneira transversal no currículo, fazendo com que os estudantes desenvolvam uma visão integrada da Química (Zandonai, 2014) e contribuindo com a conscientização ambiental. Assim,

essa proposta pretende romper com a realidade observada, dentre outras, nas aulas de QO experimental, na qual ainda trabalham com roteiros e práticas antigas e muitas vezes ultrapassadas e sem discutir a veracidade dos processos de síntese, tornando então a necessidade do desenvolvimento e pesquisa de novas metodologias a serem exploradas.

De tal modo, atualmente, na área de QO, o conceito de QV vem sendo trabalhado através de roteiros de aulas práticas e explorando os aspectos sintéticos e mecanísticos de reações químicas, seguindo o descrito por Zandonai (2014) que em sua pesquisa sobre a QV e a Formação de Profissionais no Campo da Química diz que “de maneira geral, a QV tem sido introduzida nas instituições de ensino brasileiras, especialmente as de nível superior, na forma de experimentos. Com base nas mais recentes publicações de pesquisadores do país que objetivavam introduzir os conteúdos de Química Verde em situações de ensino, a área que possui um maior número de contribuições é a Química Orgânica” (Zandonai, 2014).

Zandonai (2014) afirma ainda que “Apesar do número crescente de trabalhos científicos que contemplam a QV, ainda são escassos os relatos de aulas desenvolvidas ou adaptadas para o ensino experimental de QV na graduação, assim como incipientes as pesquisas da área de Educação/Ensino de Química cujo objeto de investigação seja a inserção da QV em processos educativos e suas implicações”.

A QV tem como base a prevenção sendo definida como o uso de metodologias ou técnicas químicas, que eliminam ou reduzem a geração de produtos e subprodutos nocivos ao ambiente e seus habitantes. Os princípios elementares da QV ou seus principais pontos tem base em 12 tópicos que tentam implementar a QV em uma indústria ou em instituição de ensino e/ou pesquisa contribuindo para a busca da química sustentável (Prado, 2003; Machado, 2014).

A “*economia atômica*” percentual, assim como a “*eficiência de massa da reação*”, estão associadas ao segundo princípio da QV, que é o de economia de átomos o qual visa a maximização da incorporação de todos os materiais de partida no produto final. O “*fator E*”, se associa com o terceiro princípio, que tem por objetivo a síntese de produtos menos perigosos a fim de não gerarem nenhuma toxicidade à saúde humana e ao ambiente e com o oitavo princípio que objetiva evitar a formação de derivados, para que assim a produção de resíduos possa ser evitada (Merat, 2003).

Para avaliar-se o quão verde é o processo ou quanto o meio ambiente é minimamente agredido pelos processos e reações químicas, aplicam-se **métricas**. As escolhidas para trabalhar com os estudantes da disciplina experimental de QO foram a “*Economia Atômica*” (EA), o “*fator E*” e a “*Eficiência de Massa da Reação*” (EMR) descritos a seguir (Prado, 2003; Machado, 2014).

O percentual de economia atômica (%EA) exprime quanto dos reagentes foi incorporado ao produto, segundo a equação estequiométrica da reação (1) sendo assim, um parâmetro de natureza teórica e uma ferramenta bastante útil para uma avaliação rápida da quantidade de rejeitos que serão gerados pela reação em pauta (Prado, 2003; Machado, 2014).

$$\%EA = P.M \text{ do produto desejado} / \sum P.M. \text{ das substâncias produzidas} \quad (1)$$

O *fator E* é definido como a razão entre a soma das massas dos produtos secundários e a massa do produto desejado (2). Quanto maior o valor do *fator E*, maior a massa do rejeito gerada e menos aceitável o processo, do ponto de vista ambiental (Prado, 2003; Machado, 2014).

$$\text{fator } E = \sum \text{massas dos produtos secundários} / \text{massa do produto desejado} \quad (2)$$

A EMR é definida como a razão entre a massa do produto efetivamente obtido e a massa total de reagentes estequiométricos usados na reação, expressa em percentagem (3). Essa métrica permite avaliar a percentagem de produto obtido relativamente à quantidade de reagentes estequiométricos utilizados. O valor máximo ideal será 100% (Prado, 2003; Machado, 2014).

$$EMR = (\text{massa do produto} / \text{massas dos reagentes estequiométricos}) \times 100 \quad (3)$$

A reação escolhida para trabalhar o conceito de QV com os estudantes da disciplina de QO Experimental foi a síntese da Acetanilida, uma molécula orgânica e conhecido analgésico comercial, que contém o grupo funcional amida secundária. Sua obtenção ocorre a partir de um experimento clássico proposto nas aulas experimentais dos cursos de graduação como molécula alvo (Cunha, 2015). Nesse experimento ela é sintetizada a partir da reação de acetilação da anilina onde ocorre o ataque nucleofílico do grupo amino sobre o carbono carbonílico do anidrido acético, seguido de eliminação de ácido acético, formado como um subproduto da reação (Figura I). A literatura relata que, como esta reação é dependente do pH, é necessário o uso de uma solução tampão (ácido acético/acetato de sódio, pH ~ 4,7). Após sua síntese, a acetanilida pode ser purificada através de uma recristalização em água (Cunha, 2015).

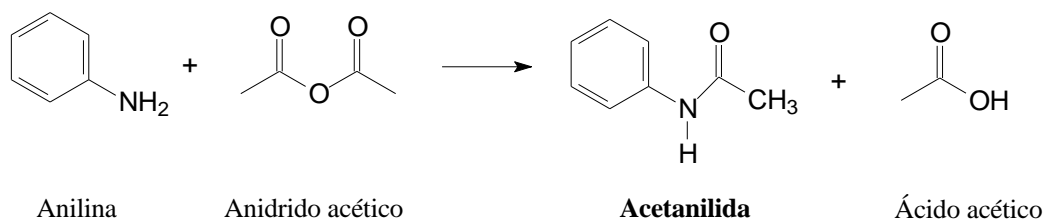


Figura I: Reação de obtenção da Acetanilida

Estudos mostram que a Acetanilida também pode ser obtida utilizando água como solvente ou realizada em microondas na presença de ácido fosfórico como catalisador (Merat, 2013; Miraftazl, 2000). Entretanto estes dois últimos métodos não garantem que nessas condições haverá formação apenas do produto monoacilado, pois o aquecimento prolongado pode levar a formação de produto diacetilado. Recentemente a síntese verde sem solvente da Acetanilida foi descrita, onde o acompanhamento da reação após a mistura dos reagentes é feita apenas a partir da variação de temperatura ao longo do processo (Cunha, 2015).

Sempre que possível os químicos buscam as reações sem solvente, o que é especialmente difícil quando se trata de um processo de aumento de escala (Merat, 2003) As reações químicas que ocorrem na ausência de solventes são processos onde só os reagentes envolvidos estão presentes no meio reacional. Em especial aquelas que ocorrem utilizando a mecanoquímica tem sido alvo de investigação e usos em geral. O uso dessa técnica tem sido utilizado na obtenção de produtos de condensação, mas também é possível a utilização de outros reagentes para obtenção de compostos do tipo amidas (Longhi, 2010). A mecanoquímica surge dentro da perspectiva da utilização de métodos mais verdes para a síntese de compostos orgânicos. Pode ser definida como o campo da ciência que estuda as reações químicas em estado sólido, cujo o método mais simples é a moagem dos reagentes manualmente com gral e pistilo (Longhi, 2010). Essa técnica é caracterizada como um método verde, por estar associada a quatro dos doze princípios da QV, são eles: O segundo princípio “economia atômica”, por ter um bom rendimento; o quinto princípio “diminuição de solventes”, por consistir em uma reação sem solvente; o sexto princípio “eficiência energética”, por ter como vantagem um menor consumo de energia que as sínteses tradicionais e o oitavo princípio, por possuírem um menor número de etapas (Longhi, 2010).

Desse modo, com a necessidade da inclusão de temas sobre EA na formação do aluno de graduação em química, este trabalho teve como objetivo abordar o conceito de QV na aula de QO experimental do curso de licenciatura em química do Campus Prof Alberto Carvalho utilizando a síntese da Acetanilida. Para tanto inserimos o método de obtenção utilizando a técnica da mecanoquímica que leva ao produto de forma limpa e sem uso de solventes ou qualquer outro reagente. Foi proposto o cálculo dos parâmetros de %EA, fator E e EMR para a rota tradicional e sem solvente com objetivo de investigar o quanto verde são os processos propostos para a obtenção do produto.

II. METODOLOGIA

O trabalho foi desenvolvida na disciplina de QO experimental do curso de química do Campus Prof Alberto Carvalho (Campus Itabaiana), durante o primeiro semestre de 2015, em uma turma de 12 alunos. Os discentes foram divididos em 4 grupos para desenvolver a síntese da Acetanilida através de dois procedimentos propostos. Para obtenção da Acetanilida foram utilizados reagentes e materiais comuns disponíveis no laboratório didático de química. Os produtos obtidos foram purificados por recristalização em água e a pureza determinada por cromatografia em camada fina utilizando placas em suporte de alumínio e pela determinação do ponto de fusão utilizando o aparelho de Fisher-Johns.

A Acetanilida foi sintetizada através do método tradicional (procedimento 1) e aquele sem uso de solvente e reagentes intermediários e utilizando a mecanoquímica (procedimento 2) descritos a seguir. As relações estequiométricas utilizadas estão indicadas na Tabela 1. Para este trabalho foi utilizado a média dos valores experimentais obtidos por cada grupo.

Os parâmetros teóricos Economia Atômica (%EA) e fator E foram calculados de acordo com as Equações 1, 2 e o parâmetro de Eficiência de Massa da Reação (EMR) calculado pela Equação 3.

No procedimento 1, inicialmente, foi preparada uma solução tampão de acetato de sódio/ácido acético. À essa mistura foi adicionada anilina e anidrido acético em pequenas porções. Ao final da adição a mistura foi agitada e a reação completada. Em seguida à essa mistura reacional foi adicionado água onde foi observado a precipitação da Acetanilida como agulhas incolores. O produto foi isolado por filtração a vácuo e depois de lavado com água gelada foi seco, recristalizado em água e o rendimento calculado.

Para o procedimento 2, foram adicionados em um almofariz ligeiro excesso de anilina em comparação a quantidade de anidrido acetico. Em seguida, utilizando um pistilo, a mistura dos líquidos foi friccionada por 30 minutos. Depois desse tempo foi formada uma pasta que após adição de água levou a formação de um sólido branco. A mistura resultante contendo a Acetanilida foi transferida para um bquer com água e o produto bruto filtrado a vácuo depois de isolado e seco foi recristalizado em água e o rendimento calculado.

Tabela 1: Demonstrativo das relações estequiométricas utilizadas e valores calculados de %EA, fator E e EMR.

O calculo de EA é o mesmo para os dois procedimentos: %EA = $[135,17/(135,17 + 60,00)] \times 100 = 69$

Dados	Reagentes			Produtos	
	Anilina	Anidrido acético	Tampão acetato de sódio/ácido acético	Acetanilida	Acido Acético
Procedimento 1					
Massa Molar (g/mol)	93,13	102,09	82,03/60,00	135,17	60,00
massa(g)	7,85	9,15	2,1/8,4	11,24	-
mol	0,083	0,089	-	0,083	-
Rendimento experimental(g)	-	-	-	6,35	-
$fator E = (102,09 + 82,03 + 60,00)/135,17 = 1,8$ $EMR(teórico) = [11,24/(7,85+9,15)] \times 100 = 66$ $EMR(experimental) [6,35/(7,85+9,15)] \times 100 = 37$					
Procedimento 2					
massa(g)	7,65	4,6	-	6,0	-
mol	0,082	0,045	-	0,045	-
Rendimento experimental(g)	-	-	-	2,96	-
$fator E = (93,13 + 60,00)/135,17 = 1,1$ $EMR(teórico) = [6,0/(7,65 + 4,60)] \times 100 = 48$ $EMR(experimental) = [2,96/(7,65 + 4,59)] \times 100 = 24$					

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Durante a atividade de síntese da Acetanilida utilizando o procedimento clássico e aquele livre de solvente com a mecanoquímica, foi possível discutir com os alunos todas as questões envolvidas na obtenção desse produto. Começando com a teoria de síntese de amidas e o mecanismo envolvido para obtenção desse grupo funcional. Depois, foi proposto a revisão da literatura onde foi verificado e discutido as diferenças nos métodos de obtenção da Acetanilida. De acordo com a literatura (Merat, 2003), o primeiro método tradicional usa tampão ácido acético/acetato de sódio com intuito de minimizar a formação de produto diacetilado. O segundo, sabendo que a água promove a decomposição do produto de diacetilação da anilina, utiliza no lugar do tampão a água como solvente. A acetilação inicial da anilina gera ácido acético, que mantém o pH da mistura reacional ácido, protonando a anilina. Entretanto qualquer produto diacetilado formado será decomposto pela água presente no meio reacional. O terceiro procedimento utiliza irradiação de micro-ondas numa mistura entre a anilina e o anidrido acético sem a presença de nenhum solvente (Mirafzal, 2000), mas com a presença de ácido como catalisador.

Diante disso, foi proposto aos alunos a síntese da Acetanilida utilizando o método tradicional (procedimento 1) e o método utilizando a mecanoquímica (procedimento 2), a fim de comparação dos resultados envolvendo as métricas de QV.

A obtenção do produto por mecanoquímica utiliza o reagente anilina em excesso com objetivo de o ácido acético formado ser neutralizado pelo excesso de anilina, deixando livre a anilina para a reação de acetilação. Após a maceração dos reagentes no almofariz a este foi adicionado água e a mistura agitada por alguns minutos e depois filtrado a vácuo.

Utilizando-se os dados observados na Tabela 1, é possível calcular as métricas da QV para cada uma das sínteses resumidos na Tabela 2. Na análise comparativa da verdura entre os procedimentos 1 e 2, inicialmente foi calculado o parâmetro teórico percentagem de economia atômica (%EA) com o objetivo de determinar o quanto dos reagentes foi incorporado ao produto. O valor desse parâmetro será igual em ambos os procedimentos em função de ser um parâmetro de natureza teórica que não leva em consideração o rendimento da reação ou a presença de outras substâncias além dos reagentes.

A eficiência de massa da reação (EMR) foi calculada através da razão entre a massa da Acetanilida isolada, pela massa dos reagentes utilizados, não incluindo o tampão, pois o mesmo não foi incorporado ao produto final da reação. No caso do EMR prático, utilizou-se as massas obtidas experimentalmente dos produtos. O %EA e o EMR, indicam basicamente o quanto de reagentes foi incorporado no produto final, o que nunca é 100% para essa reação. Comparando-se os EMRs teóricos e experimentais dos procedimentos 1 (66 e 37) e 2 (48 e 24) juntamente com o rendimento teórico (11,24 e 6,00) e experimental (6,35 e 2,96), observa-se que o primeiro procedimento proporciona um rendimento e uma incorporação de átomos um pouco maior que o da segunda. Isso se deve ao fato de o reagente limitante no procedimento 2 ser o anidrido acético e não a anilina como no procedimento 1. O excesso de anilina usado no procedimento 2 foi com intuito de neutralização do ácido acético formado. Entretanto esse efeito pode não ter ocorrido e uma quantidade menor de átomos de anilina ter sido incorporado.

O fator E foi determinado para ambos procedimentos e ficou evidente que o procedimento 2 é mais aceitável do ponto de vista ambiental, pois apresenta um menor valor ($fator E=1,1$) indicando que há menor formação de rejeitos. Embora a síntese da Acetanilida seja simples, pois parte de materiais de reagentes comuns em laboratório de química orgânica experimental, não é um processo aceitável do ponto de vista ambiental, pois apesar de apresentar um fator E menor no procedimento 2 ainda é um valor numericamente alto ($fator E$ ideal deve ser zero). Aqui optou-se por utilizar os valores de massa do tampão, no procedimento 1 e do excesso de anilina no procedimento 2, pois foram considerados rejeitos da reação. Por isso os fatores estão maior que 1. mesmo que o rejeito formado seja uma substância comum e de baixa toxicidade, do ponto de vista ambiental a reação não é ideal. Um maior valor dessa métrica indica uma maior massa de rejeito gerado indo contra aos terceiros e oitavo princípios da QV, os quais tem por objetivo produzir produtos menos perigosos a fim de não agredir as pessoas e o meio ambiente e evitar a formação de resíduos, respectivamente.

Tabela 2: Dados de %EA, fator E e EMR calculado na obtenção da Acetanilida.

Métricas		Procedimentos	
		1	2
%EA		69	69
fator E		1,8	1,1
EMR	Teórico	66	48
	Experimental	37	24

Assim, mesmo oferecendo um rendimento um pouco menor, o procedimento 2, por reduzir a formação de rejeitos é mais viável, visto que segue melhor o que é estabelecido pela QV. Desta forma, é considerada uma escolha útil substituir em cursos de graduação, para a síntese da Acetanilida, o procedimento 1, pelo 2. Enfatizando para os alunos a necessidade de processos de síntese mais verdes.

Destarte, o desenvolvimento desses procedimentos permitiram aos alunos analisarem e refletirem sobre a importância das técnicas químicas que reduzem a geração de produtos e subprodutos nocivos ao ambiente. Cabe ressaltar que a Educação Ambiental visa à construção de conhecimentos, ao desenvolvimento de habilidades e atitudes e valores sociais e que, a partir dos princípios da QV, foi possível, durante a realização do experimento, desenvolver diversos conteúdos importantes para uma compreensão mais crítica e comprometida com o ambiente. A tipologia desses conteúdos podem ser classificadas como conceituais, procedimentais e atitudinais, que conforme defendido por Zabala (1998) caracterizam a função social do ensino.

IV. CONCLUSÕES

Diante da necessidade de adequação dos curso de graduação...

Dessa forma é perceptível que não se trata apenas de uma pesquisa que contempla a QV, mas um relato de uma aula que está além de roteiros experimentais pre estabelecidos e decorados pelos alunos, toda a aula é vivenciada de forma investigativa, o aluno fica inserido no experimento e é capaz de discutir e comparar através dos parâmetros todos os dois procedimentos, proporcionando um outro olhar para o método de síntese.

A atividade experimental proposta mostra que os alunos ficaram mais estimulados a pensar, a discutir, a buscar respostas e a aprimorar suas habilidades de manipulação de materiais e de estudo individual e em grupo. O emprego das atividades experimentais, portanto, apesar de exigir mais tempo e preparação, deve servir de recurso pedagógico para as aulas tornando-a mais viva e dinâmica, mais atrativa e interessante.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Departamento de Química do Campus Professor Alberto Carvalho da Universidade Federal de Sergipe, em Itabaiana, e aos estudantes da disciplina de Química Orgânica Experimental.

REFERENCIAS

Cunha, S.; Costa, O.B.S.; Santana, L.L.B.; Lopes, W.A. (2015). Acetanilida: Síntese Verde sem Solvente. *Química Nova*, 38 (6), 874-876.

Junior, L.P.C, Fernandez, C. (2016). A Educação Ambiental na Formação de Professores de Química: Estudo Diagnóstico Representações Sociais. *Química Nova*, 39(6), 748-756.

Longhi, Kelvis. Síntese Mecanicamente Ativada Por *Grinding*; Dissertação De Mestrado; Santa Maria, Rs, Brasil.2010.

Machado, A.A.S.C. (2014) Bateria de Metricas para Avaliação da Verdura Material de Reações de Síntese. *Química Nova*, 37(6), 1094-1109.

Merat, L.M.O.C; Gil, R.A.S.S (2003). ; Inserção do Conceito de Economia Atômica no Programa de uma Disciplina de Química Orgânica Experimental; *Química Nova*, 26, 5, 779-781.

Mirafzal, G.; Summer, J.M. (2000). Microwave Irradiation Reaction: Synthesis of Analgesic Drugs *Journal Chemical Education*, 77 (3), 356.

Prado, A. G. S. (2003). Química Verde, os desafios da química do novo milênio. *Química Nova*. 26 (5), 738-744.

Zabala, A. A prática educativa: como ensinar. Tradução: Ernani F. F. Rosa, Porto Alegre: ArtMed, 1998. 224p.

Zandonai, D. P.; Saqueto, K. C.; Abreu, S. C. S. R.; Lopes, A. P.; Zuin, V. G. (2014). Química Verde E Formação de Profissionais do Campo da Química: Relato de uma Experiência Didática para Além do Laboratório de Ensino. *Revista Virtual De Química*, 6 (1), 73-84.