**REDEQUIM**

Revista Debates em Ensino de Química

A SÍNTESE VERDE DA MENTONA – UMA PROPOSTA DIDÁTICA PARA O ENSINO DE QUÍMICA ORGÂNICA EXPERIMENTAL

Jailton Ferrari¹, Maria Helena Juvito da Costa¹, Daniel Arnóbio Dantas da Silva¹, Edvaldo Alves Silva Júnior¹
(jailtonferrari@gmail.com)

1. Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

09

RESUMO

Os avanços em tecnologias químicas ambientalmente benignas, um campo da química também conhecido como Química Verde, tem experimentado ao longo das últimas décadas um crescente nível de importância, tanto nos laboratórios universitários de pesquisa como nos de ensino. Neste cenário, o emprego ou o desenvolvimento de reações orgânicas que minimizem o uso ou a geração de substâncias prejudiciais ao meio ambiente, tais como solventes orgânicos ou reagentes tóxicos, são fortemente estimuladas e, em particular, bastante desejadas nos experimentos didáticos para cursos de graduação. Neste sentido, o presente trabalho descreve a síntese verde da mentanona fazendo uso de reagentes ambientalmente benignos e baratos (mentol e hipoclorito de cálcio), bem como, de meio organo-aquoso para minimização da quantidade solvente orgânico empregado, com adaptações ao protocolo previamente descrito. O experimento oportuniza a discussão de conceitos importantes de Química Verde ao tempo em que também se presta adequadamente para o ensino de habilidades/procedimentos experimentais aos discentes. Ademais, o experimento também possibilita aos discentes refletir o quão útil é o emprego de espectroscopia no infravermelho e cromatografia de camada delgada como técnicas de identificação, bem como, a cromatografia em coluna como uma estratégia de separação/purificação.

PALAVRAS-CHAVE: Química Verde, Ensino de Química Orgânica, Mentona.

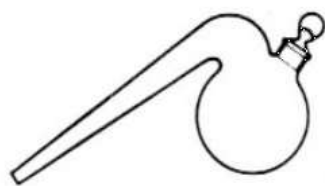
Jailton Ferrari é professor adjunto de química orgânica do Departamento de Química da Universidade Federal da Paraíba (UFPB), João Pessoa.

Maria Helena Juvito da Costa é graduanda em Engenharia Química no Centro de Tecnologia da UFPB, João Pessoa.

Daniel Arnóbio Dantas da Silva é graduanda em Engenharia Química no Centro de Tecnologia da UFPB, João Pessoa.

Edvaldo Alves Silva Júnior é doutorando em química no Programa de Pós-Graduação em Química da UFPB, João Pessoa.





REDEQUIM

Revista Debates em Ensino de Química

GREEN SYNTHESIS OF MENTHONE – A PROPOSAL FOR THE EXPERIMENTAL ORGANIC CHEMISTRY EDUCATION

ABSTRACT

Eco-friendly chemical technologies (also known as Green Chemistry) are growing in importance in research and teaching academic laboratories. In this context, efficient reactions that minimize the use and generation of hazardous substances such organic solvents or toxic reagents are highly desirable for a sustainable approach to green organic chemistry experiments in undergraduate courses. We described herein a synthesis of menthone that utilizes green reagents (menthol as starting material and calcium hypochlorite as green oxidant) and aqueous/organic media, in an adaptation of a previously reported synthetic protocol. The synthesis works well and provides an excellent opportunity to reinforce green chemical concepts while teaching laboratory skills. The students also gain experience in infrared spectroscopy and chromatographic separation and identification techniques.

KEYWORDS: Green Chemistry, Organic Chemical Education, Menthone.



1 INTRODUÇÃO

As disciplinas experimentais nas grades curriculares das graduações permitem reforçar e ampliar conteúdos que, muitas vezes, já foram previamente apresentados em disciplinas de cunho teórico aos discentes, bem como, introduzir novos conteúdos teóricos tomando como pontos de partida as próprias aulas experimentais. Esta conexão didática, por seu turno, põe em prática a capacidade dos discentes de desempenharem as atividades prático/laboratoriais, os questionamentos e a integração dos conhecimentos em uma ponte teórico-experimental visando otimizar o processo de aprendizagem. Adicionalmente a isso, as aulas experimentais, quando bem planejadas, podem se prestar ainda como uma excelente estratégia didático-pedagógica de entendimento das questões científicas ali abordadas e suas vinculações e implicações sociais, tecnológicas e ambientais tanto do ponto de vista local quanto global (DINIZ-JÚNIOR; SILVA, 2016).

No que diz respeito as disciplinas experimentais de Química que são ministradas ao longo das graduações, soma-se às preocupações didáticas também àquelas outras que estão relacionadas as questões de segurança, as de toxicidade e as de preservação ambiental no processo ensino-aprendizagem. Assim, o desenvolvimento e aplicação de experimentos em disciplinas experimentais de Química, tal como a Química Orgânica Experimental, passa por uma análise criteriosa que engloba três etapas: (I) a conexão do(s) experimento(s) com o(s) conteúdo(s) de cunho teórico, já vivenciados em componentes curriculares anteriores ou ali introduzidos; (II) os cuidados na escolha de reagentes e solventes não tóxicos ou de baixa toxicidade, não pirofóricos, não inflamáveis ou de baixa inflamabilidade com intuito de aumentar o nível de segurança de trabalho; e, por último, (III) a preocupação na minimização da quantidade e nocividade ambiental dos rejeitos que podem ser gerados a partir do(s) fenômeno(s) químico(s) realizado(s)/observado(s) no(s) experimento(s) da aula prática.

De um modo geral, a etapa I do processo supracitado é quase sempre bem equacionado com uma forte correlação do(s) experimento(s) com os conteúdos anteriormente abordados sob viés teórico em outras disciplinas. Por outro lado, infelizmente, muitas vezes, nem todos os experimentos realizados seguem totalmente, ou parcialmente, os preceitos ideais da

Química Verde, ou Química Sustentável (LENARDÃO et al, 2003), que atendem, em boa medida, às preocupações do tipo II e III, assinaladas anteriormente, na etapa de planejamento de experimentos. Apesar disto, tem existido ao longo dos últimos anos um esforço apreciável na comunidade científica brasileira para o desenvolvimento e disseminação de experimentos didáticos de Química Orgânica que se correlacione com os preceitos da Química Verde (CUNHA et al, 2015a; 2015b; CUNHA; SANTANA, 2012; MARQUES et al, 2012; MERAT; GIL, 2003). A Química Verde associa a preocupação com o meio ambiente e os possíveis impactos que os processos químicos e o uso de produtos químicos nocivos possam lhe acarretar (LENARDÃO et al, 2003). No que diz respeito ao ensino de química, a inserção de experimentos nas aulas práticas que eliminem ou reduzam o uso de reagentes e solventes tóxicos e/ou inflamáveis é fortemente almejado para os componentes curriculares de cursos de graduação de química e áreas afins. Sobretudo, frente a relevância socioambiental, profissional, tecnológica e econômica que os preceitos da Química Verde têm assumido na formação de novos profissionais nos diferentes ramos de atividade química (GOULART et al, 2017).

Em linha com as asserções anteriores, a síntese verde da mentona é um experimento de oxidação da função álcool do mentol empregando como oxidante um saneante comercial de baixo custo e facilmente acessível, o hipoclorito de cálcio. Para este fim, o álcool de partida, também comercial e amplamente disponível em casas de perfumarias e essências ou por extração em biomassa vegetal (WATANABE et al, 2006), o mentol, foi convertido, sob condições aquosas, na mentona, um insumo químico de alto valor agregado empregado tanto como flavorizante como pesticida pela indústria química (KRIEGER, 2001).

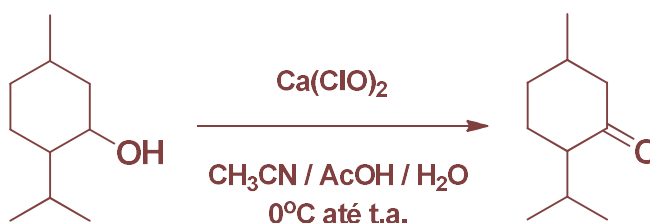
Os métodos clássicos de síntese da mentona via oxidação do mentol passam ora pelo uso de reagentes extremamente tóxicos como o ácido crômico (HAUT, 1985), ora pelo emprego de reagentes muito onerosos como a periodinana de Dess-Martin (REED et al, 2005). O emprego de hipoclorito de cálcio (NWAUKWA; KEEHN, 1982), alternativamente, para esta oxidação já é conhecido desde o início da década de 80 do século passado, mas não há, salvo melhor juízo, até o momento, a incorporação desta prática nos livros didáticos de Química Orgânica experimental, sobretudo naqueles nacionais

que têm consolidado uma abordagem de Química Verde (CORRÊA et al, 2016; PINTO; SILVA, 2012; CORRÊA; ZUIN, 2009). Ademais, apesar desta oxidação já ter sido sugerida na literatura como parte integrante para uma proposta mais ampla de estudos experimentais avançados em Química Orgânica (GEIGER; DONOHOE, 2012), não há, sobretudo na literatura química de língua portuguesa, sua sugestão como proposta didática de Química Verde para aulas fundamentais de Química Orgânica experimental, sobretudo, fazendo uso de hipoclorito de cálcio e mentol comerciais adquiridos em lojas convencionais (não especializadas para reagentes químicos P.A.). Dessa forma, este trabalho pretende colaborar com a divulgação da síntese verde da mentona como mais um experimento didático de Química Orgânica que se correlaciona com os preceitos da Química Verde empregando tanto condições operacionais simples, como também, técnicas de caracterização/identificação que podem estar, na maior parte das vezes, acessíveis nos laboratórios didáticos como, por exemplo, cromatografia de camada delgada, espectroscopia no infravermelho e/ou formação de derivado do tipo hidrazona.

2 METODOLOGIA

A reação de oxidação da mentona é bem relatada na literatura científica, mas usualmente faz-se uso de reagentes onerosos ou tóxicos, tais como a periodinana de Dess Martin ou ácido crômico (HAUT, 1985; REED, 2005). Neste experimento, no entanto, emprega-se hipoclorito de cálcio, $\text{Ca}(\text{ClO})_2$, que é um agente oxidante ambientalmente benigno e de baixo custo econômico (Figura 1). O hipoclorito de cálcio pode ser encontrado em produtos para uso em piscinas em pureza suficiente para a proposta deste experimento. Ele é facilmente manipulável e a sua solução aquosa fornece, em geral, maior concentração da espécie hipoclorito do que aquela normalmente presente em alvejantes de uso doméstico (NWAUKWA; KEEHN, 1982).

Figura 01: Síntese da mentona via oxidação do mentol



Fonte: Própria.

O mentol empregado foi adquirido em uma loja especializada em insumos para perfumarias, cosméticos e materiais de limpeza e, portanto, sem nenhuma informação estereoquímica. O hipoclorito de cálcio, por sua vez, foi adquirido em um hipermercado na seção de produtos para piscinas. O experimento foi realizado em capela ventilada e com uso de jaleco, luvas e óculos de segurança porque o Ca(OCl)_2 , assim como o NaOCl , são alvejantes e, por isso, deve-se evitar contato direto com a pele. Todas as transformações envolvendo hipoclorito podem liberar Cl_2 gasoso, mas sob condições ácidas, como as empregadas neste experimento, isto não é comum (GEIGER; DONOHOE, 2012). Qualquer sorte, o uso de capelas bem ventiladas amplifica o nível de segurança experimental. Ácido acético e acetonitrila empregados foram de frascos já em uso no laboratório de ensino. Os espectros de IV foram registrados em um aparelho IR Prestige-21 FTIR, Shimadzu, na região compreendida entre 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando-se janelas de NaCl (em filme). As análises em cromatografia de camada delgada comparativa (CCDC) foram feitas em placas de gel de sílica suportada em alumínio 60F254/0,2 mm Merck. O método de revelação adotado para as CCDC foi o borrifamento com solução etanólica de ácido fosfomolibidínico 5% (m/v) com posterior aquecimento em chapa aquecida. A cromatografia em coluna foi conduzida usando sílica gel 70-270 mesh Merck.

Preparação da mentona (Parte 1 da Aula Experimental – Aula 11)

Em um Erlenmeyer de 125 mL foi pesado 0,5 g (3,16 mmol) de mentol comercial dissolvendo-o, em seguida, com 5 mL de uma solução de acetonitrila/ácido acético (3:2). Adicionou-se vagarosamente a esta mistura, via uma pipeta do tipo Pasteur, e ao longo de 10 minutos uma solução resfriada contendo 0,3 g (2,11 mmol) de hipoclorito de cálcio em 7 mL de água destilada (sugere-se preparar esta solução previamente em um

Erlenmeyer de 125 mL e mantê-la resfriada em um banho de gelo até o momento do seu uso). Ao fim da adição, foi permitido que a mistura reacional alcançasse e se mantivesse à temperatura ambiente, sob agitação magnética por 1 hora. Ao fim deste período, adicionou-se 7 mL de água destilada e extraiu-se a mistura reacional com CHCl_3 (3x15 mL) em um funil de separação de 125 mL. As fases orgânicas combinadas obtidas foram tratadas com 15 mL de solução aquosa a 10% de bicarbonato de sódio e, por fim, lavadas com 15 mL de água destilada. Todas estas operações foram efetuadas em um funil de separação/extração de 125 mL. O extrato orgânico final foi então tratado com sulfato de magnésio, filtrado por filtração simples e concentrado em um rotaevaporador. O produto bruto assim obtido foi purificado via coluna cromatográfica empacotada com gel de sílica e eluída com hexano/AcOEt (6:1) para obtenção da mentona resultante como um líquido incolor com pureza adequada para os passos seguintes de caracterização.

Caracterização da mentona (Parte 2 da Aula Experimental – Aula 2)

Cálculo do rendimento percentual obtido:

Pesou-se a quantidade de líquido obtida no experimento anterior e calculou-se o rendimento químico percentual para a mentona com base nas quantidades estequiométricas estabelecidas na Parte 1.

Ensaio de caracterização com solução de 2,4-Dinitrofenilhidrazina:

Em um tubo de ensaio, dissolveu-se alguns microlitros da mentona em 0,5 mL de etanol. Em seguida, adicionou-se, gota a gota, solução de 2,4-dinitrofenilidrazina. O aparecimento de um precipitado amarelo-avermelhado indicou a formação da correspondente 2,4-dinitrofenilhidrazona da mentona. O mesmo teste foi realizado com mentol. Neste último caso, dissolveu-se apenas alguns miligramas em etanol. Os resultados foram comparados e discutidos ao longo da aula.

Análise por Cromatografia de Camada Delgada Comparativa (CCDC):

Em um Becker de 5 mL, dissolveu-se uma pequena quantidade de mentona em cerca de 0,5 mL de diclorometano (ou clorofórmio). O mesmo foi feito para a amostra padrão da mentona e com uma amostra padrão de mentol (material

de partida) para fins de comparação dos R_f 's destas amostras após eluição. As amostras padrão foram fornecidas pelo professor.

Com auxílio de capilares para cromatografia, aplicou-se as soluções de mentona (sintetizada em aula e da amostra padrão) e do mentol sobre uma placa cromatográfica.

A cromatoplaça foi eluída com a mistura hexano/AcOEt (6:1) e, após isto, seca por até 2 minutos na bancada para então ser revelada com solução etanólica de ácido fosfomolibdínico. Nesta etapa os alunos foram incentivados a observar, desenhar a placa e comparar, qualitativamente, os valores dos R_f 's para as substâncias aplicadas. Os valores dos R_f 's para as substâncias aplicadas foram também calculados para auxiliar no entendimento do processo de identificação da mentona sintetizada.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

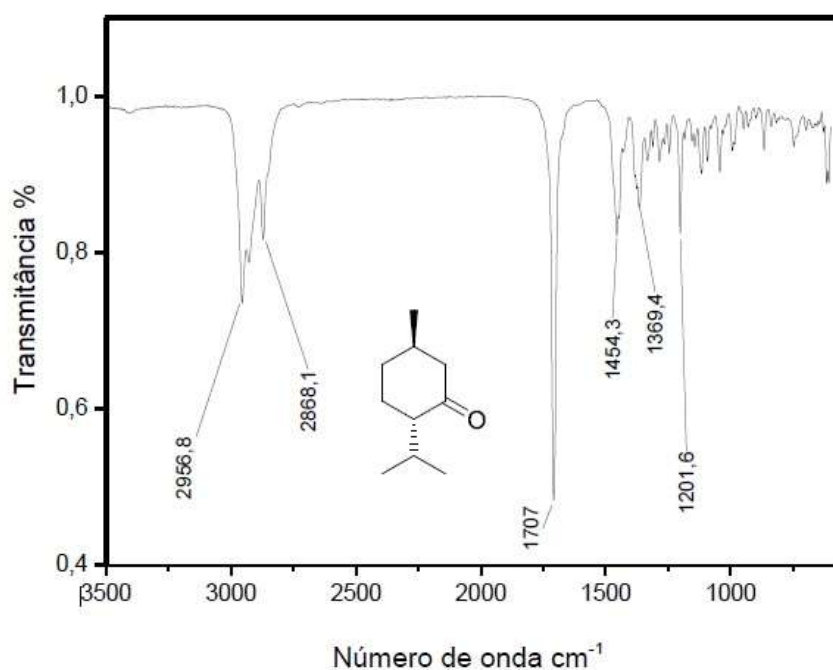
Na primeira parte desta aula experimental os discentes de cada turma foram divididos em quatro grupos com cinco componentes cada e instruídos a conduzir o experimento de oxidação segundo o procedimento descrito na seção Metodologia. Mesmo os estudantes estando em um estágio inicial de sua formação, o quarto semestre da graduação, não foi possível detectar nenhuma dificuldade operacional na condução do experimento pelos mesmos. Fato este que atesta, em boa medida, a simplicidade do procedimento adotado nesta transformação. Neste experimento, diferentemente de exemplos anteriores na literatura consultada, o produto bruto final foi adicionalmente purificado por cromatografia em coluna o que assegurou um produto de alta pureza para fins de caracterização. O emprego de CCD e espectroscopia no IV se mostraram, em nossas circunstâncias, suficientes para caracterização do produto não tendo sido necessário fazer uso de técnicas mais avançadas como RMN e/ou dicroísmo circular como já apontado em outros trabalhos.

Na segunda parte desta aula experimental os discentes foram instigados a caracterizar o produto obtido sempre em uma perspectiva comparativa com o material de partida adotado, o mentol. Para isso, realizaram um teste funcional de cetona empregando 2,4-dinitrofenilidrazina para formação da hidrazona correspondente à mentona formada como um sólido laranja no tubo

de ensaio e compararam, qualitativamente, o mesmo ensaio (com resultado negativo) realizado com uma amostra do material de partida, o mentol. Atestando assim a formação da função carbonílica no produto esperado na transformação, a mentona. Com isso, foram estimulados a discutirem e pesquisarem as razões sobre a formação e não formação de precipitado neste ensaio para o produto obtido e o material de partida, respectivamente. Após isto, momento os discentes investigaram via CCDC o perfil cromatográfico entre o produto obtido (mentona) e o material de partida (mentol), o que permitiu a eles evidenciar (se convencerem), mais uma vez, que houve transformação química ao longo da operação conduzida em decorrência da variação dos valores diferentes de R_f observados para as amostras. Por fim, com os espectros na região do infravermelho do mentol e do produto sintetizado em mãos os discentes registraram o desaparecimento da absorção relativa à ligação O-H em 3400 cm^{-1} , presente no mentol, e o aparecimento da absorção relativa à ligação C=O em 1707 cm^{-1} no espectro do produto o que atestou o sucesso da oxidação realizada por eles, ver Figura 2.

O procedimento adotado foi avaliado no segundo semestre de 2017 em duas turmas de graduação no quarto semestre e ao longo de duas sessões de aulas experimentais de duas horas da disciplina Química Orgânica Experimental II, um componente curricular comum aos cursos de Química (licenciatura e bacharelado), Farmácia e Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba, Campus I em João Pessoa/PB. No decurso do procedimento os discentes foram alçados a confrontar-se com diferentes questões de cunho teórico-experimental como filtração, uso de agentes secantes, técnica de extração líquido-líquido, uso de rotaevaporador, montagem e eluição de placas e colunas cromatográficas, uso de bandas de absorção no IV como suporte para elucidação estrutural, dentre outros aspectos, que fortaleceram a base de suas formações em Química Orgânica. Além disso, este protocolo mostrou-se plenamente seguro sem nenhuma ocorrência de acidentes e oportunizando um rendimento médio observável de 70%, considerando um total de 8 equipes de 5 alunos/cada para as 2 turmas de 20 alunos nas quais o experimento foi aplicado.

Figura 02: Espectro no infravermelho da mentona preparada por oxidação do mentol com $\text{Ca}(\text{ClO})_2$.



Fonte: Própria.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese verde da mentona, salvo engano, não está inclusa nos livros textos dedicados ao ensino de Química Orgânica experimental à graduação, sobretudo, naqueles escritos em língua portuguesa. Apesar disto, a proposta aqui discutida pode ser considerada estratégica para o ensino de Química Orgânica Experimental porque inclui, dentre outros aspectos, a convivência pelo graduando de diversas técnicas experimentais em uma escala de trabalho semimicro, tais como: filtração, extração líquido-líquido, destilação em rotaevaporador, cromatografia em camada delgada e em coluna e conceitos de análise orgânica qualitativa com o teste funcional de cetonas. Além disso, a baixa toxicidade e o modesto custo do mentol aliados às condições verdes da oxidação promovida com hipoclorito de cálcio de origem comercial são outros pontos fortes da proposta aqui apresentada. Aspectos estes que juntos a capacidade de o professor fazer uso de elementos diferenciadores da proposta como: (i) discutir a importância de reações orgânicas em meio aquoso; (ii) preconizar a necessidade de minimização da

geração de rejeitos; (iii) empregar vidrarias e equipamentos simples para consecução de atividades experimentais rápidas e de fácil execução; (iv) discutir as vantagens da oxidação verde em relação a outros métodos desenvolvendo uma perspectiva crítica para protocolos sintéticos ambientalmente benignos, oportunizam um processo de ensino e aprendizagem alinhado aos tempos atuais para formação dos novos profissionais do século XXI preocupados com as questões ambientais patentes no nosso planeta.

REFERÊNCIAS

- CORRÊA, A. G.; de OLIVEIRA, K. T.; PAIXÃO, M. W.; BROCKSON, T. J.; **Química Orgânica Experimental: Uma Abordagem de Química Verde**, Editora Campus-Elsevier: São Paulo, 2016.
- CORRÊA, A. G.; ZUIN, V. G.; **Química Verde: Fundamentos e Aplicações**, EdUFSCar: São Carlos, 2009.
- CUNHA, S.; COSTA, O. B. dos S. da; SANTANA, L. L. B. de; LOPES, W. A. Acetanilida: Síntese verde sem solvente. **Química Nova**, v.38, n. 6, p. 874-876, 2015.
- CUNHA, S.; IUNES, C. E. M., OLIVEIRA, C. C., SANTANA, L. L. B. de Síntese de ácidos cumarino-3-carboxílicos e sua aplicação na síntese total da aiapina, cumarina e umbeliferona. **Química Nova**, v. 38, n. 8, p. 1125-1151, 2015.
- CUNHA, S.; SANTANA, L. L. B. de Condensação de Knoevenagel de aldeídos aromáticos com o ácido de Meldrum em água: uma aula experimental de Química Orgânica Verde. **Química Nova**, v. 5, n. 3, p. 642-647, 2012.
- DINIZ-JÚNIOR, A. I.; SILVA, J. R. R. T. da Isômeros, funções orgânicas e radicais livres: Análise da aprendizagem de alunos do ensino médio segundo a abordagem CTS. **Química Nova na Escola**, v. 38, n. 1, p. 60-69, 2016.
- GEIGER, H. C.; DONOHOE, S. J. Green Oxidation of Menthol Enantiomers and Analysis by Circular Dichroism Spectroscopy: An Advanced Organic Chemistry Laboratory. **Journal of Chemical Education**, v.89, p. 1572-1574, 2012.
- GOULART, A. K.; FIGUEIREDO, A. K. M.; NASCIMENTO, R. C.; SEIDI, P. R. Ensino em Química Verde, **Revista de Química Industrial**, v. 12, n. 754, p. 14(10-16), 2017.
- HAUT, S. A. A convenient preparation of pure menthol and menthone isomers. **Journal Agricultural Food Chemistry**, v. 33, n. 2, p. 278-280, 1985.

KRIEGER, R. I. **Handbook of Pesticide Toxicology**: Principles, Academic Press, p. 823, 2001.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; BATISTA, A. C. F.; DABDOUB, M. J.; SILVEIRA, C. C. “Green Chemistry” – Os 12 Princípios da Química Verde e sua Inserção nas Atividades de Ensino e Pesquisa. **Química Nova**, v.26, n.1, p. 123-129, 2003.

MARQUES, M. V.; BISOL, T. B.; Sá, M. M. Reações multicomponentes de Biginelli e de Mannich nas aulas de Química Orgânica experimental. Uma abordagem didática de conceitos da Química Verde. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1696-1699, 2012.

MERAT, L. M. O. C; GIL, R. A. da S. S. Inserção do conceito de economia atômica no programa de uma disciplina de Química Orgânica experimental. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 779-781, 2003.

NWAUKWA, S. O.; KEEHN, P. M. The oxidation of alcohols and ethers using calcium hypochlorite, **Tetrahedron Letters**, vol. 23, n. 1, p. 35-38, 1982.

PINTO, C. P.; SILVA, B. V.; **A Química Perto de Você**: Experimentos de Química Orgânica, Sociedade Brasileira de Química: São Paulo, 2012.

REED, N. A.; RAPP, R. D.; HAMANN, C. S.; ARTZ, P. G. **Journal of Chemical Education**, v. 82, n. , p. 1053-1054, 2005.

WATANABE, C. H.; NOSSE, T. M.; GARCIA, C. A.; PINHEIRO POVH, N. Extração do óleo essencial da menta (*Mentha arvensis* L.) por destilação por arraste a vapor e extração com etanol, **Revista Brasileira de Plantas Mediciniais**, v. 8, n. 4, p. 76-86, 2006.