



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÂNION
RADICAL NAFTALENOESTABILIZADO POR THF
(APLICAÇÃO NA DESCLORAÇÃO
DE MOLÉCULAS ORGANOCLORADAS)**

IZOLDIR ANTONELLO

**ORIENTADOR
NITO ANGELO DEBACHER**

Florianópolis, Fevereiro de 2004.

IZOLDIR ANTONELLO

**PREPARAÇÃO e CARACTERIZAÇÃO
do ÂNION RADICAL NAFTALENO
ESTABILIZADO por THF
(Aplicação na Descloração de
Moléculas Organocloradas)**

Trabalho de Conclusão de Curso de Química Bacharelado, elaborado durante o semestre de 2003.2. Apresentado na disciplina QMC 5510 – Estágio Supervisionado na Universidade Federal de Santa – UFSC, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Coordenador de Estágio: Prof^o. Eduardo
Antônio Pinheiro

Orientador do Estágio: Prof.^o Nito Ângelo
Debacher

Co –Orientador do Estágio: Prof^o Ivan G. de
Souza

Florianópolis / SC

Semestre 2003.2.

*“Sim, eu quero saber. Saber para melhor sentir,
sentir para melhor saber.”*

Cézanne

*“O aumento da sabedoria pode ser medido
com exatidão pela diminuição do mau humor.”*

F. Nietzsche

*“O gênio se compõe de dois por cento de talento e noventa
e oito por cento de perseverante aplicação no trabalho.”*

Beethoven

*“Há cinco degraus para se alcançar a sabedoria:
calar, ouvir, lembrar, sair e estudar.”*

Provérbio Árabe

AGRADECIMENTOS

- Não poderia de maneira alguma deixar de agradecer primeiramente a minha mãe, Dona Teresinha, se não fosse ela nem o vestibular eu teria feito. Agradecer todo o apoio, carinho, amor e dedicação que ela me dedica sempre. Mãe, te amo!
- Ao meu irmão Baxo, que sempre foi um amigão, e como todo bom irmão protagonizou algumas discussões.
- Meu grande amigo Augustinho, parceiro incansável nos relatórios. Lembra aquele semestre que eram quatro relatórios por semana? Ufa! E claro, fazíamos uma grande dupla nos laboratórios.
- Meus amigos, Luciano, Rafael e Arlindo. Luciano, completa a dupla de três, como se referia nosso amigo Prof^o Joussef, a quem também não posso esquecer de agradecer, muito, não só pelos ensinamentos químicos, mas pelas lições de vida. “Moralista”! Rafael, só uma palavra, “violão”. E Arlindo um parceiro quieto, na dele, mas sempre ali presente, pronto para ouvir e conversar.
- A minha namorada Lidiane. Ô dificuldade para conquistar! Dificuldade esta só comparada com o curso. Mas fora a brincadeira, alguém que sempre me apoiou, mesmo antes do nosso relacionamento, e me ajudou muito na conclusão deste relatório, seja lendo e sugestionando correções, seja apenas do meu lado me incentivando. Lidi, obrigado por estar ao meu lado!
- Aos meus colegas de laboratório, ao pessoal da Central de Análises e a galera do futebol, pelos momentos passados juntos e pela atenção que sempre me dedicaram.
- A Prof. Dilma, juntamente com o Quimidex, pela amizade, dedicação, incentivo e momentos bons ali vividos. E ao pessoal que compartilhou destes.
- Aos Prof. Nito A. Debacher, Ivan G. de Souza, Eduardo Humeres, pelas orientações e ensinamentos transmitidos, que tornaram possíveis a conclusão deste.
- A galera do Lab de cima, pelos momentos de descontração, cafezinhos e festinhas. Precisamos fazer outra de segunda – feira!
- A Universidade Federal de Santa Catarina, que junto com a Empresa Celesc, proporcionaram a conclusão deste curso e o conhecimento por mim adquirido.
- E por fim, não que ele seja lembrado por último, é que ele se faz presente em cada momento de nossas vidas, DEUS. Obrigado!

ÍNDICE GERAL

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Os PCBs e o Meio Ambiente	1
1.2. A toxicologia dos PCBs	3
1.3. Uma Breve Introdução ao Estudo da Química dos Radicais Livres	6
1.3.1. Histórico	6
1.3.2. Definições e Princípios Básicos	6
1.3.3. Métodos de Identificação de Radicais	9
1.4. Conceitos Gerais dos Ânions Radicalares	10
1.4.1. Formação por Ataque de Elétrons	10
1.4.2. Reações do Ânion Radical Naftaleno com Haletos de Alquila	12
2. JUSTIFICATIVA	13
3. OBJETIVOS	14
4. PARTE EXPERIMENTAL	15
4.1. Instrumentação e Reagentes	15
4.2. Procedimentos	15
4.2.1. Análise da % de Água em Tetraidrofurano.....	15
4.2.2. Secagem do Solvente Tetraidrofurano	16
4.2.3. Preparação do Ânion-Radical Naftaleno.....	17
4.2.4. Análise do Ânion-Radical Naftaleno através de UV-Vísivel	17
4.2.5. Análise do Ânion-Radical Naftaleno através de RMN ¹H	18
4.2.6. Procedimento de Descloração de Moléculas Organocloradas.....	18
4.2.7. Determinação de Cloreto pelo Método Potenciométrico	18
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
5.1. Determinação quantitativa de água em THF	20
5.2. O efeito do solvente	20
5.3. Preparação e Caracterização do Ânion Radical Naftaleno.....	22
5.4. Procedimento de Descloração de Moléculas Organocloradas.....	26
6. CONCLUSÃO	27
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura geral do PCB	1
Figura 2: Vias metabólicas das bifenilas policloradas	3
Figura 3. Estruturas de alguns PCBs coplanares e TCDD	4
Figura 4. Reações de formação, destruição e rearranjos de radicais	8
Figura 5. Radical trifenil-metil: produção, degradação e estruturas ressonantes (a); Produção do radical difenilpicril-hidrazila (b)	10
Figura 6. Produção do ânion radical naftaleno por ataque de elétrons.....	10
Figura 7. Sub-reações nas interações entre o ânion radical naftaleno e haletos de alquila	12
Figura 8. Titulador Automático Karl – Fisher	15
Figura 9. Sistema para secagem de solvente	16
Figura 10. Sistema para preparação do ânion-radical naftaleno.....	17
Figura 11. Esquema de análise de cloreto através do método potenciométrico	19
Figura 12. Espectro de UV-Visível, processo de degradação do ânion-radical naftaleno	23
Figura 13. Espectro de RMN ¹H do ânion-radical naftaleno em acetona-d₆.....	23
Figura 14. Espectros de RMN ¹H do ânion-radical naftaleno em DMSO-d₆, (a) recém preparado e (b) degradação após uma semana	24
Figura 15. Espectro de RMN ¹H do ânion-radical naftaleno em DMSO-d₆, a -10 °C.	25

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Toxicidade de alguns PCBs de interesse em amostras ambientais	4
Tabela 2. Toxicidade oral aguda do PCB (LD₅₀ em ratos)	5
Tabela 3. Exemplos de radicais livres	7

SIGLAS e ABREVIACÕES

Acetona-d ₆ – Acetona Deuterada	
DDT - Diclorodifeniltricloroetano	LD ₅₀ – Dose Letal em 50%
DEE – Dietil Éter	NaCl – Cloreto de Sódio
Diglime – Dietilenoglicol Dimetil Éter	NaDMSO – Metilsulfinilmetilide de Sódio
DFPH – Difetilpicril – hidrazila	NaHg – Amálgama de sódio;
DME – 1,2 – dimetoxietano	NH ₃ – Amônia
DMSO-d ₆ – Dimetilsulfóxido Deuterado	:Naft ^{•-} - Ânion Radical Naftaleno
EA – Ataque de Elétrons	:Naft ^{•-} Na ⁺ - Naftaleto de Sódio
ED – Perda de Elétrons	NaNO ₃ – Nitrato de Sódio
EPA – Agência de Proteção Ambiental	PCB – Bifenil Policlorado
ESR – Ressonância do Spin do Elétron	RMN ¹ H – Ressonância Magnética Nuclear de Próton
EtOH – Etanol	RX – Haleto de Alquila
EUA – Estados Unidos da América	TCDD – Tetraclorodibenzodioxina
FID – Detector de Ionização de Chama	TEF – Fator de Equivalência Toxicológica
HBr – Ácido Bromídico	THF – Tetraidrofurano
HCl – Ácido Clorídrico	TMS - Tetrametilsilano
HMPA – Hexametilfosforamida	TSCA – Ação de Controle Toxicológico de Substâncias
H ₂ SO ₄ (con) – Ácido Sulfúrico concentrado	UV – Ultra Violeta
ISA – Ajustador de Força Iônica	
KAS – Cinética de Absorção Espectroscópica	

RESUMO

O presente trabalho, na busca de uma metodologia limpa e barata para o processo de degradação de moléculas organocloradas (PCBs), apresenta a síntese do ânion radical naftaleno, estabilizado por tetraidrofurano e usando como álcali o sódio. A reação ocorre com conversão completa, com degradação rápida à temperatura ambiente e sobre refrigeração (temperaturas inferiores a $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$), a integridade do ânion é mantida.

Foram desenvolvidos estudos de UV-Visível e RMN- ^1H para caracterização do ânion radical naftaleno. No UV-Visível observou-se que as bandas do ânion são deslocadas em relação ao naftaleno, destas, duas aparecem na região do visível, $\lambda_{\text{máx}} = 450$ e 550 nm . Nos espectros de RMN- ^1H , pode-se observar a rápida degradação do ânion à temperatura ambiente, pois a obtenção do espectro logo após a síntese apresentava um único pico, característico do ânion (sem distinção dos hidrogênios α e β), mas a obtenção do mesmo após 5 (cinco) dias da síntese, apresentou picos característicos do naftaleno em grande intensidade.

O ânion radical foi testado em reações de descloração de padrões de 1,2,4-triclorobenzeno em óleo mineral, apresentando ótima eficiência.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Os PCBs e o Meio Ambiente

É inevitável a inter-relação química e meio ambiente, principalmente nos tempos atuais onde há um consenso dos povos sobre a **Química Verde***, também chamada de química ecológica, pois é comum a população culpar os químicos pelos problemas de poluição mais comuns, não levando em conta que muitos problemas ambientais e um aumento na perspectiva de vida, são graças à química e aos produtos químicos. Mas também é verdade que, a custo desses benefícios, somos obrigados a conviver com uma poluição química em níveis reduzidos e generalizados da Terra.¹

Com o início do desenvolvimento da indústria eletro-eletrônica, nos anos 70, surge em destaque um grande poluente químico, o PCB** (**P**oly**C**hlorinated **B**iphenyl) figura 1, que foi sintetizado pela primeira vez 1864 nos Estados Unidos. Só nos anos 70, sua produção atingiu um pico de 50 milhões de kilogramas.^{2,3} Estima-se que até os anos 80 a produção mundial acumulada foi de aproximadamente 1.200.000 toneladas, destes cerca de 60 % foram utilizados em transformadores e capacitores, 15 % para fluídos de transferência e 25 % como aditivos na formulação de plastificantes, tintas, aditivos e pesticidas.⁴

O PCB foi comercializado no Brasil com a denominação de Ascarel, líquido isolante usado em transformadores e capacitores, composto de 75 % de Aroclor 1254 e 25 % de triclorobenzeno. Aroclor é o nome dado ao PCB nos Estados Unidos e a numeração 12 designa o número de carbonos, estrutura central e 54 é a porcentagem de cloro na molécula.^{3,5}

A grande disseminação de produtos contendo PCBs deve-se principalmente as suas propriedades físico-químicas, das quais destaca-se a alta constante dielétrica, elevada estabilidade térmica, condutividade elétrica baixa (isolante elétrico) e elevada estabilidade química, além da fácil produção.^{1,3, 6}

Em 1966, os PCBs foram reconhecidos como contaminantes ambientais, sendo que as regulamentações emitidas pela EPA (Environmental Protection Agency) foram iniciadas

* consiste na reformulação das rotas sintéticas, de maneira a não produzir subprodutos tóxicos.

** estrutura composta por 2 anéis benzênicos unidos por uma ligação química, contendo de 1 a 10 átomos de cloro, sendo assim, possui um total de 209 congêneres, destes somente 130 estão presentes em misturas comerciais.^{3,4}

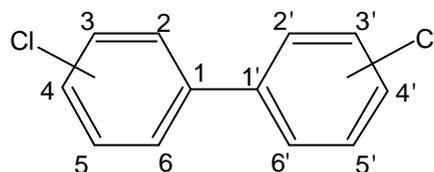


Figura 1. Estrutura geral do PCB

em 1977, principalmente sob o TSCA (Toxic Substances Control Act.), limitando a importação, o uso e a distribuição.³ Em 1978 começaram a surgir às primeiras leis americanas, restringindo seu uso somente para sistemas fechados como trocadores de calor.² Em 1983 foi publicada lei federal proibindo o uso de PCBs em todo o território a partir de 1988.³ No Brasil não há registro de produção de PCBs, todo o produto foi importado principalmente dos EUA,^{2,5} através da empresa Monsanto.⁵ As primeiras restrições para seu uso foram implementadas através da Portaria Interministerial nº 19 de 2 de Janeiro de 1981,^{2,5} estabelecendo a proibição da fabricação, comercialização e uso do PCB em todo o território nacional. Entretanto, ela permite que equipamentos já instalados continuem em funcionamento até sua substituição integral ou troca do fluído dielétrico por produtos isentos de bifenilícos clorados.^{2,3}

Na busca de óleos isolantes atóxicos, a indústria de transformadores tem dado preferência ao líquido de silicone*, que possui características físicas, químicas e elétricas muito próximas do óleo isolante mineral.

A fotólise (decomposição fotoquímica por ação da luz solar) de PCBs ocorre por clivagem fotolítica do cloro ligado ao carbono, seguindo-se de substituição do cloro pelo hidrogênio. Foi estimado que as bifenilas existentes em águas não profundas, com média superior a 5% de PCBs pouco clorados, podem perder um átomo de cloro a cada ano, porém, pelo menos um átomo de cloro deverá ser perdido por todas as moléculas de PCBs ricamente cloradas.^{3,5}

Os congêneres, especialmente os mais clorados, que são fortemente adsorvidos aos sedimentos e solos, tendem a persistirem por mais tempo neste meio e apresentam tempo de meia-vida da ordem de meses a anos. Não existe processo abiótico conhecido que degrade significativamente as bifenilas no solo e nos sedimentos. A fotólise e a descloração catalisada são processos insignificantes de remoção.³

O fator de bioacumulação de uma substância xenobiótica no corpo dos organismos vai depender do balanço entre as taxas de assimilação, metabolização e excreção³. As bifenilas são absorvidas rapidamente pelo sistema gastrintestinal após a ingestão ou pelo pulmão após inalação. As taxas de metabolismo e de excreção diminuem e o armazenamento na gordura do corpo aumenta com índice crescente do cloro. Os compostos são geralmente metabolizados por hidroxilação seletiva. Nos primatas, a maioria dos metabolismos de excreção estão concentrados na urina, visto que o metabolismo de excreção nos roedores tem como rota principal os excrementos.⁷

* Líquido de silicone, também definido como “óleo silicone” – termo genérico para designar uma família de líquidos inertes de polirenos organossiloxanes.

Biomagnificação (figura 2) resulta do processo de acúmulo da concentração do contaminante nos tecidos dos organismos vivos na passagem de cada nível trófico da cadeia alimentar.³

Os PCBs com poucos átomos de cloro são mais rapidamente excretados, enquanto que PCBs com grande quantidade de átomos de cloro na molécula são excretados mais lentamente.³

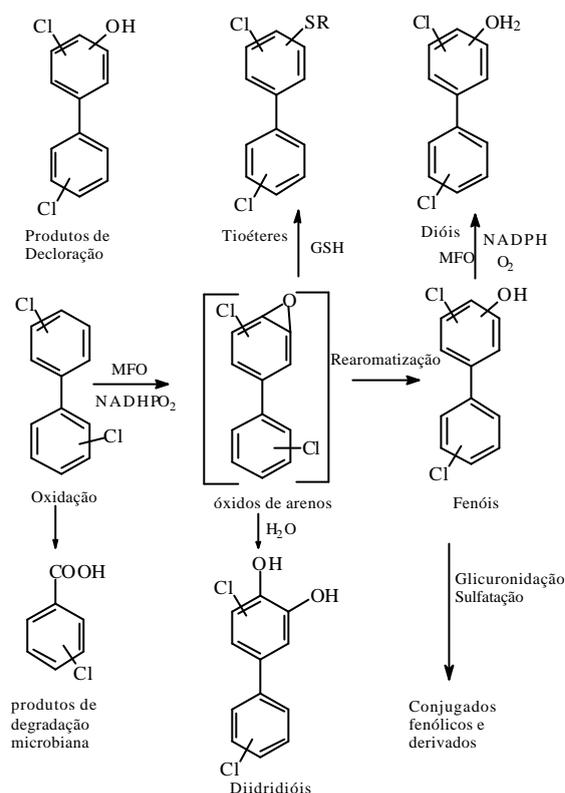


Figura 2: Vias metabólicas das bifenilas policloradas (Fonte – SAFE, 1984).

1.2. A toxicologia dos PCBs

A partir do momento que foram considerados poluentes, começou-se a estudar os efeitos toxicológicos e bioquímicos das misturas de congêneres individuais tendo sido estudados principalmente em peixes, células de mamíferos e até mesmo o homem.^{2,5}

O potencial genotóxico para alguns congêneres de PCBs, depende de sua conformação espacial (planar ou coplanar). Conformação planar apresenta átomos de cloro na posição orto (2, 2') na molécula e a coplanar não possui átomos nesta posição. A conformação coplanar é considerada a mais tóxica possuindo ação semelhante a da tetracloroibenzodioxina (TCDD), que é considerada como padrão de referência toxicológica.

A tabela 1, mostra o critério TEF adotado (Fator de Equivalência Toxicológica) para PCBs, que relaciona o potencial toxicológico do congêneres de PCB com a TCDD.

Tabela 1. Toxicidade de alguns PCBs de interesse em amostras ambientais.

PCB	Classificação	Tóxic. Ocorrente	TEF
126	C	A/F	0,1
169	C	A/F	0,01
77	C	A/F	0,0005
180	P	M/F	0,0001

P= Planar, C= Coplanar, A = Altamente tóxico, M = Muito tóxico,

F = Ocorre frequentemente

Os humanos podem absorver PCBs pelas vias respiratórias, oral e dérmica, sendo que a via respiratória é considerada a principal exposição ao contaminante de trabalhadores expostos ao produto, o consumo de alimentos contaminados é considerado a maior fonte de

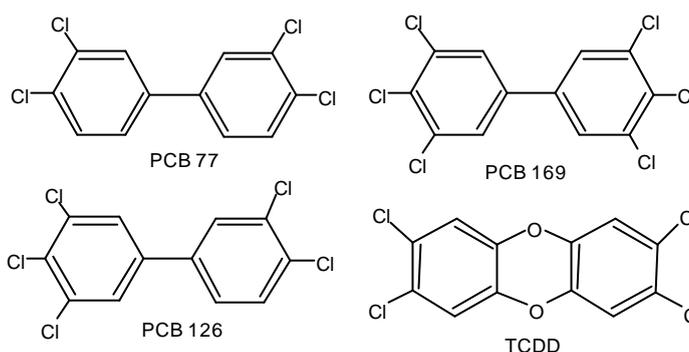


Figura 3. Estruturas de alguns PCBs coplanares e TCDD

exposição às bifenilas pela população em geral (peixes, leite e derivados, vegetais, carne e gordura animal contaminados). O PCB foi detectado pela primeira vez em 1966 nos peixes do mar Báltico. Os primeiros sintomas de seus efeitos no ser humano foram verificados no Japão, no ano de 1968, devido ao consumo de óleo de arroz, que continha 2000 ppm aproximadamente de PCB, contaminado em virtude de vazamento ocorrido numa tubulação de trocadores de calor^{2,5,8}.

Efeitos causados pelos PCBs:

- alteração de níveis cerebrais, gerando problemas neuronais, devido a diminuição de dopamina e a inibição de tirosina;
- alteração da homeostase de cálcio intracelular de células cerebrais;
- hipertrofia hepática;

- alteração hormonal;
- efeitos imunológicos;
- câncer de fígado, bile, intestino e melanoma na pele;
- infecção das vias respiratórias, tosse, inflamação, bronquite crônica, etc;
- sistema cardiovascular deficiente;
- náuseas, vômito, dores abdominais, perda de peso;
- dores musculares, nas articulações;
- ocorrência de cloracne, efeitos dérmicos;
- efeitos oculares, hipersecreção das glândulas e pigmentação anormal;
- risco de otite média aguda, infecções respiratórias e auditivas em criança amamentado, e principalmente em crianças que foram expostas no útero;
- efeito teratogênico, deficiência no desenvolvimento da criança, deformação cerebral e do sistema nervoso;
- infertilidade, esterilização, irregularidades menstruais.^{1,3,7,8}

Tabela 2. Toxicidade oral aguda do PCB (LD₅₀ em ratos). (Fonte: Industrial Organic Chemicals).

Porcentagem de cloro	LD ₅₀ (rat, oral), g/Kg
21	3,98
32	4,47
42	8,65
48	11,0
62	11,3
68	10,9
* 1,2,4-triclorobenzeno	0,756

Devido a todos os problemas e toxicidade do PCB, a busca por metodologias limpas e baratas se faz cada vez mais necessária e presente na atualidade. A legislação vigente afirma que a eliminação de resíduos de PCB deve ser realizada por processo de destruição ou reciclagem. Processos como incineração em fornos ou por pirólise devem apresentar eficiência máxima de 99,99995.³ Os processos mais comuns são Cometa-bolismo (degradação aeróbica com bactérias, conversão em ácido benzóico clorado) e Mineralização (Clorobenzoato → CO₂),³ fotocatalise (descloração redutiva através de irradiação de luz, levando a produtos poucos clorados),⁹ degradação por agentes oxidantes e/ou redutores, entre eles amalgama de sódio^{10,11} Metilsulfonilmetilide de Sódio,^{10,11,12,13,14}

ter-butóxido de potássio ou sódio,¹⁵ hidrogenação catalítica (H_2/Pd),¹⁵ e o ânion radical naftaleno.^{10,11,16,17,18} Há também processo de incineração oxidativo em fornos rotatórios e de injeção de líquidos, com eficiência de 99,999 %¹ e processos não-oxidativos, em incineradores de plasma, que podem atingir temperaturas de 6000 K, levando a 88 produtos químicos diferentes.^{1,19}

Estes agentes oxidantes e/ou redutores tem sido objeto de muitos estudos para a descloração das bifenilas, e são apresentados muitas vezes em Kits analíticos para a determinação de PCB em óleos de transformadores, um bom exemplo disto é o Kit KWIK – SKRENE da Syprotec, que utiliza o ânion radical naftaleno como agente desclorador.

1.3. Uma Breve Introdução ao Estudo da Química dos Radicais Livres

1.3.1. Histórico

Historicamente, a química dos radicais datam de 1900, quando Gomberg²⁰ investigou a formação e reação do radical trifenilmetil. Em 1920, Paneth mostrou que radicais alquílicos menos estabilizados também existem e podem ter seu tempo de vida medido em fase gasosa. Sínteses orgânicas com radicais livres começaram em 1937 quando Hey e Waters descreveram a fenilação de compostos aromáticos por benzoil peróxido, mesmo ano em que Kharasch²¹ reconheceu que a adição anti-Markovnikov de HBr em alquenos acontece via radical. Nos anos seguintes, Mayo, Walling e Lewis²² regeram as regras para reações de copolimerização radicalar. Somente nas décadas de 50 e 60 que a formação, estrutura e reações de radicais ganharam um trabalho elaborado em dois volumes, editado por Kochi (1973). Outrora em 1970, pode-se presenciar novos métodos sintéticos envolvendo radicais, particularmente em reações de substituições de compostos aromáticos.²³

1.3.2. Definições e Princípios Básicos

A definição mais simples para radicais é qualquer espécie tendo um número ímpar de elétrons,²⁴ ou seja, possui um elétron não-emparelhado. São mostrados alguns exemplos na tabela 3.²³ Os radicais de forma simplificada são formados a partir da quebra de uma ligação química de forma homolítica, na qual os dois elétrons dividem-se simetricamente.

Quando duas espécies radicalares reagem entre si, as colisões químicas podem levar a mudanças tão rápidas quanto os reagentes possam se difundir no meio, este processo é chamado de reação de difusão controlada.²⁵ Reações radical-radical só apresentam velocidades reduzidas se os mesmos forem estabilizados através de efeitos eletrônicos ou protegidos através de efeitos estéricos, mas mesmo assim, muitas vezes, esses efeitos não são suficientes para controlar a difusão e recombinação, sendo que somente em casos extremos de alta estabilidade do radical, como no caso do radical trifenil - metil ou di-ter-butil, que as taxas de recombinação são baixas.²³

Tabela 3. Exemplos de radicais livres.

Espécies	Nomes
CH_3^\bullet	Radical Metila
$\text{C}_6\text{H}_5^\bullet$	Radical Fenila
$\text{CH}_3\text{COO}^\bullet$	Radical Acetato
Na^\bullet	Átomo de Sódio
Cl^\bullet	Átomo de Cloro Radical
NO_2^\bullet	Dióxido de Nitrogênio
$\text{C}_6\text{H}_6^\bullet$	Ânion Radical Benzeno
$[\text{H}_3\text{C}^\bullet\text{H}]^+$	Ânion Radical Metano

A constante bimolecular observada para reação de difusão controlada é dada pela expressão:

$$K_{\text{dif}} = (4\pi N/1000)(\sigma_A + \sigma_B)(D_A + D_B) \quad (1)$$

onde D_A e D_B são as médias dos coeficientes de difusão dos reagentes A e B; σ_A e σ_B são os raios moleculares definidos em termos da distância pela qual a reação pode ocorrer entre A e B. Sendo que, na ausência dos coeficientes de difusão comumente se lança mão da equação de Stokes – Einstein ($D = KT/6\pi\eta r$), onde, η é a viscosidade da solução e r o raio da difusão, também identificado como o raio para a reação. Combinado as duas equações acima obtém-se uma relação entre a constante e a viscosidade do solvente.²⁵

$$K_{\text{dif}} = 8RT/(3,0 \times 10^3\eta) \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (2)$$

As reações de radicais podem ser divididas em três tipos: reações de formação de radicais, reações de rearranjo e destruição de radicais. Sendo a primeira e a última de conceituação simples, já que os radicais se formam e são destruídos aos pares através da

separação de dois elétrons de uma ligação ou através da junção de dois radicais,²⁴ estas por sua vez são muito rápidas sendo um modo muito útil sinteticamente, mas que apresenta várias desvantagens como a recombinação onde o caráter radical é destruído de forma a trabalhar com pelo menos quantias equivalentes de radicais iniciadores. Outro problema é que taxas de difusão controlada em reações radical – radical dão lugar à baixa seletividade que não pode ser influenciada através das condições das reações.²³

Exemplos de formação e destruição térmica e fotoquímica de peróxidos ou halogênios além de combinação e desproporção são mostrados na figura 4.²⁴

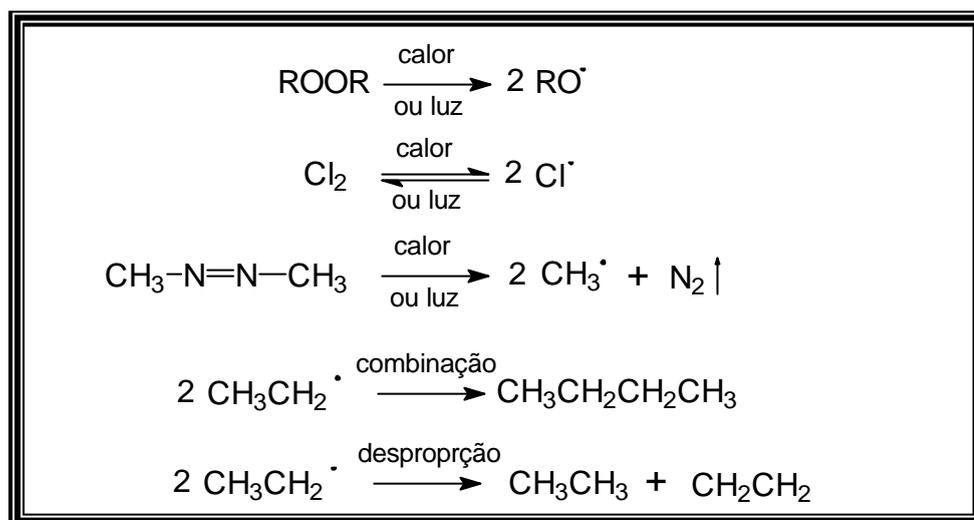


Figura 4. Exemplos de reações de formação, destruição de radicais e rearranjos.

As reações radicalares são geralmente em cadeia, onde são definidas três etapas: a primeira de iniciação, onde por exemplo uma molécula de cloro absorve luz e rompe sua ligação, outra etapa de propagação, que ocorre em duas fases e a terminação.²⁴

A etapa de propagação é invariavelmente importante, pois a propagação pode ser de quatro tipos principais, reações de transferência de átomos, reações de adição, reações de fragmentação e por fim rearranjo.^{23,24}

A constante K para uma reação radical – molécula é definida pela mesma relação usada para qualquer outro tipo de reação, onde tem-se: $\text{R}^\bullet + \text{AB} \longrightarrow \text{RA} + \text{B}^\bullet$

$$-\frac{d[\text{AB}]}{dt} = \frac{d[\text{RA}]}{dt} = K [\text{R}^\bullet][\text{AB}] \quad (3)$$

sendo necessário para a determinação de K a razão entre $(-d[\text{AB}]/dt = d[\text{RA}]/dt)$ e a concentração dos reagentes R^\bullet e AB. A determinação da constante para reações bimoleculares é de grande dificuldade, visto que muitos radicais livres são extremamente reativos e gerados em baixas concentrações. Já para reações unimoleculares ($\text{R}^\bullet \xrightarrow{K_b} \text{R}''^\bullet$) a

constante pode ser determinada por medidas de concentração relativa do radical em diferentes tempos: $-d[R^{\bullet}]/dt = K_b[R^{\bullet}]$.²⁵

1.3.3. Métodos de Identificação de radicais

Dois métodos em especial são utilizados para detecção e acompanhamento de cinéticas de radicais, o da Cinética de Absorção Espectroscópica (Kinetic Absorption Spectroscopy, KAS) e o de Ressonância do Spin do Elétron (Electron Spin Resonance, ESR).²⁵

O KAS foi usado pela primeira vez em 1957 por Porter e Windsor no estudo de radicais alquílicos em solução. Este método apresenta dois problemas significativos, a dificuldade de identificação do intermediário transiente e a dificuldade na determinação do coeficiente de extinção do radical.²⁵

O método ESR foi desenvolvido em 1945,²⁴ utilizado primeiramente por Piette e Landgraf no estudo de radicais alquil hidroperóxidos presentes em irradiações – UV.²⁵ Esta técnica é uma medida direta do paramagnetismo de um elétron desemparelhado. A base do método está no fato de um elétron possuir um spin e um momento magnético associado, este na presença de um campo magnético externo se orienta a favor ou contra ao mesmo e portanto o elétron pode existir em qualquer um dos dois níveis de energia. As transições entre estes dois níveis produzem linhas de absorção na região do micro-ondas. Os espectros ESR geralmente apresentam mais de uma linha, resultante da chamada separação hiperfina.²⁴

A espectroscopia no Ultra-Violeta, muitas vezes auxilia na identificação de radicais, é o caso do radical trifenil-metila que em solução é amarelo e na presença de iodo ou oxigênio se decompõe tornando-se incolor, conforme figura 5a. O radical trifenil-metila é muito estável, devido a dois fatores principais, seus grupos volumosos ao redor do carbono, impedindo a copulação e outro fator é o da ressonância, que deslocaliza a densidade eletrônica correspondente ao elétron não emparelhado para dentro dos anéis. Estas estruturas são de extrema importância, visto que, elas compreendem movimentos de elétrons de forma homolítica ao invés de pares de elétrons. Um bom exemplo disto é o radical difenilpicril – hidrazila (DFPH), figura 5b, que é violeta escuro e permanece estável na forma sólida durante anos.²⁴

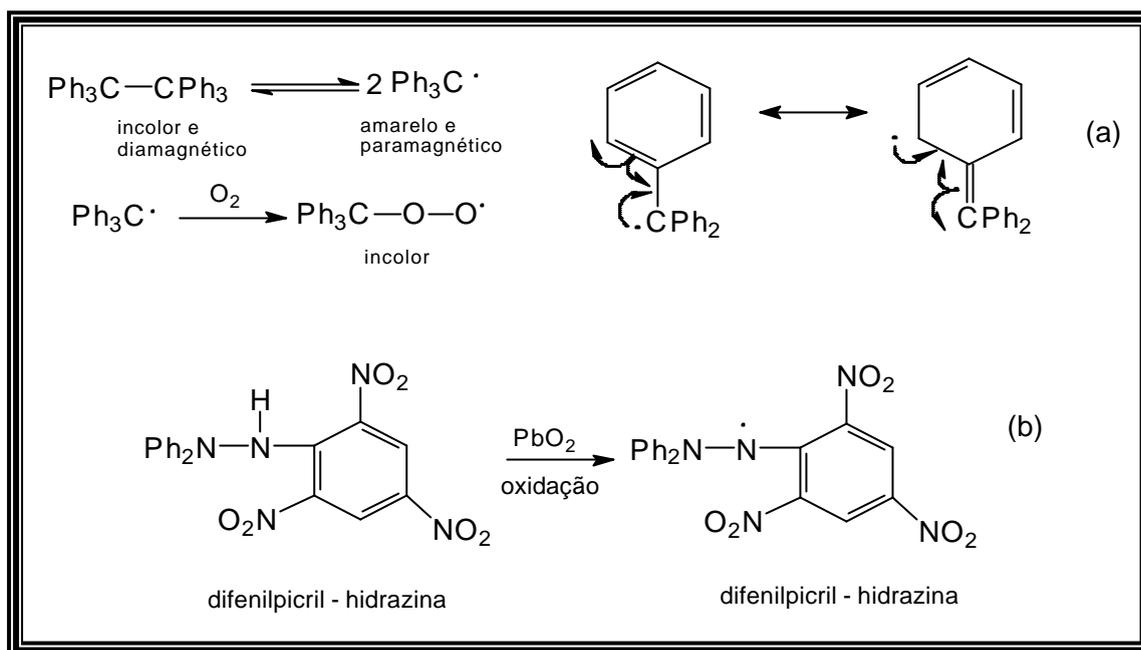


Figura 5. Radical trifenil-metil, produção, degradação e estruturas ressonantes (a); Produção do radical difenilpicril-hidrazila (b).

1.4. Conceitos Gerais dos Ânions Radicais

1.4.1. Formação por Ataque de Elétrons

O ataque de elétrons a substratos orgânicos insaturados pode gerar ânions com um tempo de vida longo, como no caso do ânion radical naftaleno (Figura 6). Os elétrons para o ataque podem ser gerados por metais ativados, eletrodos, populações solvatadas de elétrons, outros ânions radicais, diânions ou outra espécie química qualquer.²⁵

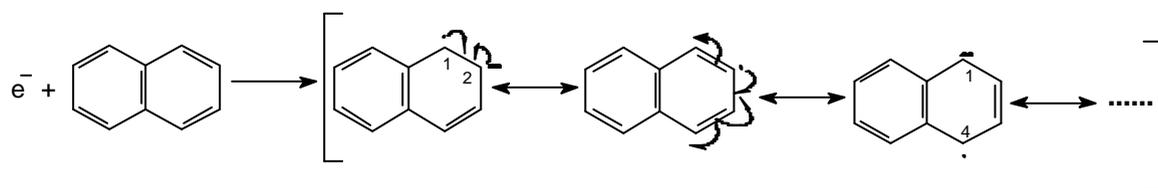


Figura 6. Produção do ânion radical naftaleno por ataque de elétrons.

Estes tipos de radicais são extremamente reativos frente a oxigênio, água e dióxido de carbono, por isto são manuseados em ambientes inertes, atmosfera de nitrogênio ou argônio, com solventes secos e puros. A reatividade de álcoois, aminas primárias e

secundárias, cetonas, ésteres, nitrilas e similares os tornam substâncias inadequadas como solventes íon-solvatantes. Hidrocarbonetos são pouco reativos, mas seus ânions geralmente são instáveis ou insolúveis. Quando colocados em meios de pouco poder de solvatação do íon, o ânion se decompõe por ataque de elétron (electron attachment, EA) e perda de elétron (electron detachment, ED).²⁵

Os radicais mais reativos são preparados em éteres, por exemplo, o ânion radical naftaleno é melhor estabilizado em 1,2 – dimetoxietano (DME) que em dietil éter (DEE) pois o DME é um íon – solvatante melhor, mas também podem ser usados como solventes aminas, especialmente as terciárias, piridina, dimetil sulfóxido (DMSO) e hexametilfosforamida (HMPA) que tem um grande poder íon-solvatante, constante dielétrica alta e baixa reatividade.²⁵

A constante dielétrica de éteres varia de 2,22²⁰ para o dioxano, até 7,55²² para THF, DME (7,30²⁴), diglime e outros glimes. Nestes meios, a associação do íon e pares de íons seguem uma relação, por exemplo, para o naftaleto de sódio em THF (:Naft^{•-}Na⁺) o valor de K_d (25°C) é 10⁻⁷ M, para o ânion antraceno de sódio, também em THF (25°C) é 4 x 10⁻⁶ M e para o ânion radical bifenil de sódio em DME é 5 x 10⁻⁶ M.

Uma breve consideração da lei de Coulomb pode ilustrar como grandes efeitos de solvente e variação de íon metálico podem surgir

$$V = \frac{332 z_1 z_2}{Dr} \quad (4)$$

onde V (kcal) é a energia potencial relativa a separação das cargas z_1 e z_2 (unidade de carga), que denota a distância r (Å) em um meio de constante dielétrica D . Considerando a distância de separação de um par de íons de cargas opostas como em torno de 3 a 4 Å, em dioxano esta iria requerer uma energia coulombiana de 14 kcal mol⁻¹, enquanto que em DME apenas 4 kcal mol⁻¹.²⁵

Muitos ânions radicalares sofrem reações típicas de radicais, entre elas a de acoplamento, mas para muitos desses ânions estas reações não têm importância, provavelmente devido a fatores termodinâmicos. Um bom exemplo é o radical :Naft^{•-} que sofre reações do tipo Ácido-Base, pois acredita-se que este ânion radical é uma base substancialmente mais fraca que alguns carbânions que podem parecer fechados estruturalmente.²⁵

1.4.2. Reações do Ânion Radical Naftaleno com Haletos de Alquila

O $:\text{Naft}^{\bullet-}\text{Na}^+$ apresenta um potencial de redução de -2,5 V, similar a outros solventes como NH_3 , - 2,59 V e em HMPA - 2,96 V. A vantagem está no fato de que as reações laterais são minimizadas e muitas determinações do ponto de equivalência em titulações podem ser através da colorimetria, visto que o ânion formado é de coloração verde intenso.¹⁰

A aplicação deste ânion radical é grande como, doador de um-elétron que promove ciclização radicalar de cetil-alquenos e cetil-alquinos, além de ciclização redutiva de cetonas acetilênicas esteroidais, redução de epóxidos, possibilita acoplamento de cetonas e tiocarbonilas funcionais; remove grupos protetores mesilatos, tosilatos e benzil gerando o alqueno ou álcool correspondente.¹⁰

De maneira geral, as reações de $:\text{Naft}^{\bullet-}$ com haletos de alquilas (RX) são regidas por quatro sub reações: redução, redução bimolecular, mono-alquilação e di-alquilação, conforme figura 7 .

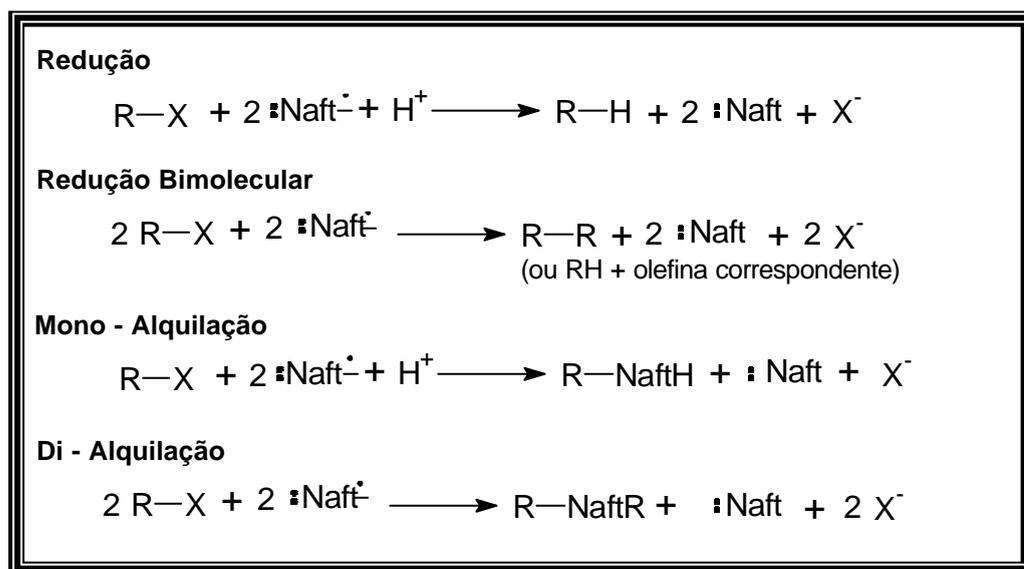


Figura 7. As quatro sub-reações nas interações entre o ânion radical naftaleno e haletos de alquila.

Os produtos da alquilação são geralmente derivados 1,2 - e 1,4 - dihidronaftalenos (figura 6), sendo que a proporção bimolecular depende muito do halogênio. Iodetos rendem produtos altos (~70 %), brometos 10 %, cloretos 1 % e fluoretos não reagem.

2. JUSTIFICATIVA

A Cronologia

1966 - PCBs são descobertos no tecido gorduroso de pássaros na Suécia, por pesquisadores que procuravam por DDT.

1968 - Em Yosho no Japão, 1200 pessoas foram contaminadas depois de comer óleo de arroz contaminado com PCBs e outros hidrocarbonetos clorados.

1970 - Cientistas investigam e confirmam a presença de PCBs no meio-ambiente da E.U.A.

1985 - Um derramamento de aproximadamente 400 litros de óleo de transformador contendo 56 % de PCBs, que vazaram de um transformador que era transportado por um caminhão - reboque, contaminou cerca de 100 km da estrada trans-Canadá no norte de Ontário. Outro acidente de igual proporção ocorreu em Quebec.²⁶

Fica evidente o problema ambiental causado pelo PCB. O que parecia ser um produto sem grandes efeitos, de grande aplicação, principalmente na indústria de eletro-eletrônico e que aparentemente estava restrito a ambientes selados, torna-se presente no eco-sistema, contaminando a fauna, a flora e os seres humanos.

A busca de soluções para este problema é extremamente importante e necessária. Somos obrigados, a custo de tecnologia e melhores condições de vida, a conviver com uma poluição química em níveis reduzidos e generalizados da Terra, por isso precisa-se que a palavra “reduzidos” torna-se torne cada vez mais presente.

O estudo de ânions radicalares, de certa maneira, é muito recente, e sua aplicabilidade talvez esteja ainda longe de atingir grandes patamares, mas com certeza uma delas é a degradação de moléculas organocloradas entre elas os PCBs.

Um Kit analítico importado, para determinação de PCB em óleo isolante, utiliza o ânion radical naftaleno e com este pode-se fazer um total de 50 análises. Na busca da síntese do ânion radical naftaleno desenvolveu-se uma metodologia simples e barata, utilizando reagentes alternativos e economicamente viáveis.

3. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho envolve a síntese e a caracterização do ânion radical naftaleno, usando como álcali o sódio metálico, empregando como reagente alternativo o THF, até então usado apenas para reações *in situ*.

A caracterização do ânion através de ressonância magnética de próton, levando em consideração as diferenças eletrônicas entre o naftaleno e o ânion, delocalização de elétrons.

A caracterização por espectrometria UV-Visível, sendo que o ânion radical apresenta coloração verde-intenso e bandas deslocadas em relação ao naftaleno.

Testar a efetividade do ânion radical naftaleno no processo de descloração de moléculas organocloradas através do método potenciométrico, utilizando eletrodo íon seletivo para cloreto.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. INSTRUMENTAÇÃO E REAGENTES

Os espectros de UV foram obtidos em cubeta Sigma (quartzo, de 10 mm de caminho ótico, 3 mL de volume) utilizando o espectrofotômetro HP 8452A. com sistema de registro computadorizado, na região de 200 a 800 nm. Os espectros de RMN ^1H foram obtidos em aparelho BRUCKER modelo AC – 200F, 200 MHz, usando TMS como padrão interno e como solvente Acetona- d_6 DMSO- d_6 . A determinação de água nos solventes foram realizadas em aparelho Karl Fischer Metrohn Swing Made modelo 665 Posimat. Utilizou-se para análise de cloreto os pHmetros Analion modelo AN 2000 e ANALIZER ORION modelo 920 A e eletrodos íon seletivo para cloreto marca Orion Chloride Plus modelo 9617 e Analion G 8036, Cl 651. Utilizou-se uma balança analítica Shimadzu modelo Libror AEG – 220.

Os solventes empregados na síntese e caracterização foram obtidos comercialmente (Aldrich, Merck, Nuclear, Synth, Quimex e Vetec), todos em grau analítico, sendo que apenas o tetraidrofurano (THF) foi seco através de procedimento descrito na literatura.²⁷

4.2. PROCEDIMENTOS

4.2.1. Análise da % de Água em Tetraidrofurano

Para análise da % de água em tetraidrofurano (THF), utilizou-se o equipamento de Karl-Fischer (Figura 8). Pesa-se 10 μL de água em uma balança analítica, obtendo-se uma média de dez valores ($0,0971 \text{ g} \pm 0,0004$ a 20°C), titulando-se essa massa com a solução Karl-Fischer e através do volume gasto pode-se calcular a quantidade de água na amostra. Para o solvente comercial (marca Nuclear) encontrou-se um valor de 0,20 % de água, que está dentro das especificações do produto.



Figura 8. Titulador Automático Karl - Fischer

Após o solvente THF ser seca, em refluxo com pedaços de sódio metálico, por aproximadamente dois dias, a porcentagem de água foi 0,0076 %.

Obs: O aparelho apresenta uma regulagem de tempo para determinar o ponto final da titulação, este foi mantido na posição 20, que corresponde a 20 segundos.

Com o uso do Karl-Fischer fez-se determinações de água em cloreto de cálcio, que era usado como agente secante do solvente, querosene , no qual é armazenado o sódio metálico.

4.2.2. Secagem do Solvente Tetraidrofurano

Para secagem do solvente THF, montou-se o sistema da figura 9, que é constituído basicamente de uma destilação fracionada, com um condensador tipo “dedo frio” .

Num Erlenmeyer, colocou-se 500 mL de THF e adicionou-se aproximadamente 50 g de cloreto de cálcio e deixou-se o mesmo em repouso por 12 horas. Em seguida, o THF foi filtrado em funil de vidro com papel filtro de filtração rápida e num balão de 500 ml adicionou-se 300 ml de THF e pedaços limpos de sódio metálico, colocou-se algumas esferas de vidro. A solução foi deixada em refluxo por 12 horas. Adicionou-se mais pedaços de sódio metálico e refluxou-se o solvente por mais 12 horas, utilizando benzofenona com indicador (na ausência de água a benzofenona fica com coloração violeta intenso).



Figura 9. Sistema montado para secagem de solvente, composto de: manta de aquecimento (1); balão de fundo redondo (2); coluna de fracionamento (3); termômetro (4); sistema de condensador com dedo frio (5); tubo com silica gel (6); Frasco coletor (7).

O resíduo de sódio metálico foi tratado com EtOH.

4.2.3. Preparação do Ânion-Radical Naftaleno

Para a síntese do ânion radical, fez-se novamente uso do sistema da figura 9, com algumas adaptações, no lugar do frasco coletor (7) é inserido um balão de três bocas de 250 mL e o tubo para sílica é retirado e vedado, pois faz-se passar um fluxo de nitrogênio de 1 L min^{-1} por todo o sistema. Além disso é colocado um agitador magnético sob o balão, conforme figura 10.

O nitrogênio é de alta pureza (Wite Martins 4.6 FID para cromatografia) e passado por $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$ em um frasco Dreschel, para eliminar traços de água.

Dentro de balão de três bocas foi adicionado 10 g de naftaleno (0,078 mol) e 1,8 g de sódio metálico (0,078 mol) e destilou-se 60 mL de THF (60 mL $\rho = 0,8892^{20} \text{ g cm}^{-3}$ 0,740 mol) para dentro do balão, obtendo-se uma solução verde intenso após 3 min de agitação.

Deixou-se a solução sobre agitação magnética por 3 horas. O balão foi isolado com papel alumínio.

Os processos acima descritos, foram repetidos para dioxano, apenas diferindo que o mesmo foi primeiro passado por uma coluna com alumina ativada, para retirada das impurezas. A reação em dioxano foi muito lenta, reagindo parcialmente após dois dias.

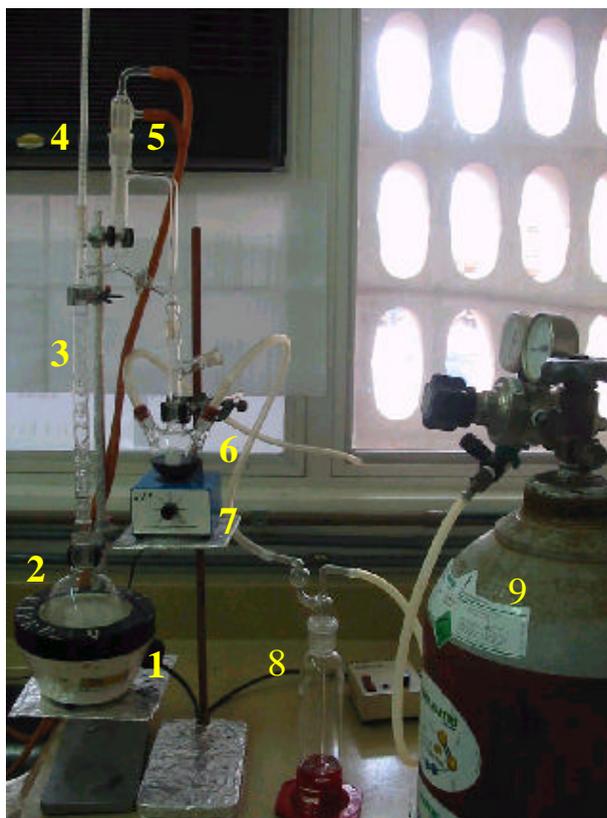


Figura 10. Sistema montado para síntese do ânion radical naftaleno, utilizando como álcali o sódio. Equipamentos: Manta de aquecimento (1); balão de fundo redondo (2); coluna de fracionamento (3); termômetro (4); sistema de condensador com dedo frio (5); Balão de três bocas (6); Agitador magnético (7); Frasco Dreschel (8); Cilindro de nitrogênio (9).

4.2.4. Análise do Ânion-Radical Naftaleno através de UV-Vísivel

Vedou-se a cubeta (sílica de 10 mm de caminho ótico, 3 mL de volume) com septo e com o auxílio de agulhas injetou-se nitrogênio. Em seguida, adicionou-se 3 mL de THF seco, e borbulhou-se nitrogênio, para eliminar o oxigênio. Com esta amostra fez-se a leitura do branco. Foi então injetado com uma seringa 100 µL da solução de $\text{:Naft}^{\bullet}\text{Na}^+$ e obtida a leitura. Fizeram-se diluições.

4.2.5. Análise do Ânion Radical Naftaleno através de RMN ^1H

Vedou-se o tubo de RMN com um septo e com agulhas injetou-se nitrogênio dentro do tubo. Com uma seringa foi injetado uma alíquota do ânion $\text{:Naft}^{\bullet}\text{Na}^+$ com o auxílio de outra seringa injetou-se o solvente deuterado (acetona- d_6 e DMSO-d_6). Obteve-se os espectros imediatamente .

4.2.6. Procedimento de Descloração de Moléculas Organocloradas

Preparou-se uma solução padrão de 1000 ppm (cloreto), em óleo mineral, de 1,2,4 – triclorobenzeno, para análise de descloração.

Em um funil de separação, adicionou-se 10 mL de solução padrão e reagiu-se com 2,5 mL de $\text{:Naft}^{\bullet}\text{Na}^+$, agitou-se a solução por 10 min e em seguida neutralizou-se a mesma com 15 mL de HNO_3 0,1 M. Adicionou-se 15 mL de água e filtrou-se a fase aquosa para dentro de um balão volumétrico de 100 mL. A fase orgânica foi lavada com duas porções de 30 mL de água e novamente filtrado para dentro do balão, completando 100 mL, correspondendo a 100 ppm de cloreto.

4.2.7. Determinação de Cloreto pelo Método Potenciométrico.

Pipetou-se uma alíquota de 25 mL da fase aquosa, e completou-se com água para 50 mL, em um balão volumétrico. Transferiu-se a solução para um béquer e adicionou-se 5 mL de ajustador de força iônica (ISA, NaNO_3 5 mol L^{-1}). Fez-se a leitura através de eletrodo íon seletivo como esquema mostrado na figura 11.

O aparelho é previamente calibrado com padrões de NaCl (3,55 – 35,5 – 355 ppm).

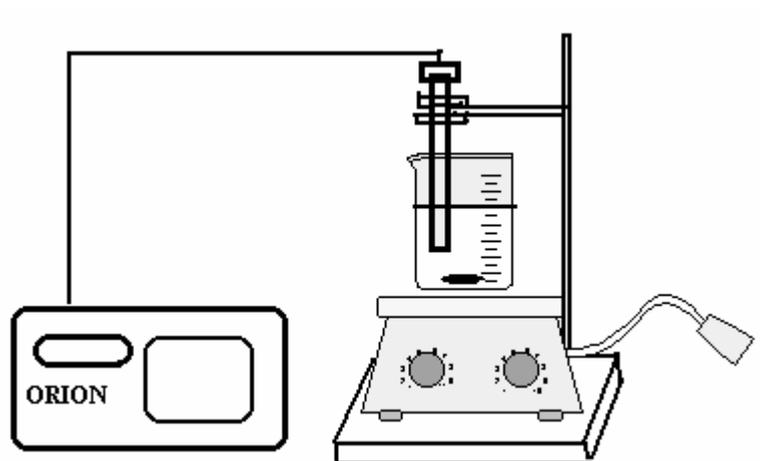


Figura 11: Esquema de análise de cloreto através do método potenciométrico

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Determinação Quantitativa de Água em THF

Para líquidos, a escolha de agentes dessecantes é restrita, porque muitas substâncias podem reagir com os mesmos. Em muitos casos, uma destilação direta do líquido orgânico é eficaz, principalmente os que formam azeótropos de baixa ebulição. Traços de água foram removidos dos solventes tetraidrofurano e dioxano por refluxo, sob atmosfera de nitrogênio, com uma solução contendo benzofenona e sódio, seguido de destilação fracionada,

A determinação de água em solventes orgânicos foi feita utilizando-se o método Karl Fischer. A base do método é a relação entre o volume de solução Karl Fischer gasto para titular uma massa conhecida de água (0,100 mL de água corresponde em média a 2,077 mL de solução), que foi determinada através da média e desvio médio de dez medidas ($0,0971 \text{ g} \pm 0,0004$ a 20°C), com o volume gasto para uma massa de solvente. Sendo a densidade da água muito próxima de 1 g cm^{-3} a 20°C , comprovado pela média das pesagens, pode-se trabalhar com relações de volume. Para 10 mL de THF gastou-se em média 4,19 mL, que corresponde a 0,020 % de água, isto no produto comercial, que está dentro das especificações do produto.

O mesmo procedimento foi repetido após o solvente ser seco com cloreto de cálcio e depois refluxado com sódio metálico por dois dias, obteve-se 0,0076 % de água, que pode ser considerado um valor baixo, pois está dentro do erro do aparelho ou pode ser proveniente do próprio reagente e dos materiais utilizados, vidraria do aparelho e pipeta.

Outros produtos como o cloreto de cálcio e querosene apresentaram 18,05 % e 0,020 % de água respectivamente. A análise de água no cloreto de cálcio foi feita no produto comercial.

5.2. O Efeito do Solvente

No processo de síntese de ânions radicalares, o solvente desenvolve um papel importante de íon-solvatante, contribuindo na relação de equilíbrio de formação do íon. Segundo Wang¹⁷, a reação, à temperatura ambiente, apresenta uma relação de equilíbrio $:\text{Naft}^{\bullet}\text{Na}^+/\text{Naft}$ de 20-30 em THF e em solventes como DEE a redução é muito baixa (abordado posteriormente).

Os ânions radicalares, entre eles o $:\text{Naft}^{\bullet}\text{Na}^+$, são extremamente reativos com água, oxigênio e CO_2 , por isso a necessidade dos solventes serem rigorosamente secos e puros. O processo de secagem do THF através do sistema montado, figura 9, se mostrou muito eficiente, eliminando 99,992 % da água e o oxigênio era eliminado anteriormente à síntese, onde por alguns minutos fazia-se passar pelo sistema um fluxo de nitrogênio, a uma vazão de 1L min^{-1} .

Comparando, estruturalmente, o THF e o dioxano, estimou-se que o último, por apresentar dois oxigênios na estrutura, seria um íon-solvatante mais eficiente formando um complexo quelante com o ânion. Mas, visto que a reação em dioxano é muito lenta e não apresenta boa conversão, evidenciada pelo sódio metálico ainda presente após dois dias de agitação.

Segunda a literatura,²⁵ o fator constante dielétrica na Lei de Coulomb (equação 4), mostra que, para uma mesma separação de cargas, a energia potencial para o solvente dioxano é de 14 kcal mol^{-1} , enquanto que para DME é de 4 kcal mol^{-1} . A constante dielétrica do THF é mais próxima a do DME, ficando claro o fato da reação em dioxano ser muito mais lenta que em THF, comparativamente, dioxano com DME a relação de equilíbrio entre reagentes e produtos ou reagente para um estado intermediário seria aproximadamente 10^7 vezes menor.

Contudo, não se pode levar em conta apenas o fator constante dielétrica, pois, desta forma, assumiríamos sua aplicabilidade como total, já que se leva em conta uma separação iônica bastante pequena e a Lei de Coulomb como energia livre, mas fica evidente que para éteres há uma grande variação entre os solventes.

Na análise de solvatação de íon radical naftaleno, pode-se considerar os íons e as moléculas do solvente, como ácido-bases de Lewis e alternativa ou adicionalmente, as interações íon-dipolo. Éteres não são ácidos de Lewis fortes e o ânion naftaleno é grande e possui delocalização de cargas, por isso certamente não é uma boa base de Lewis. Os cátions alcalis, como o sódio, são pequenos e os éteres bases de Lewis fortes, portanto não só a solvatação do íon é importante mas também a solvatação do cátion alcali nas reações de alcalis orgânicos em éteres.

5.3. Preparação e Caracterização do Ânion Radical Naftaleno

Os ânions radicalares são reativos com água, CO₂ e O₂ o que justifica a preparação do ânion radical naftaleno sob atmosfera de nitrogênio e solvente seco.

Sódio e naftaleno não reagem espontaneamente, mesmo sob agitação. O sódio metálico não é solúvel em THF, já o seu ânion radical é solúvel, assim, após o primeiro contato do solvente com o meio reacional ocorre a formação de uma solução verde intensa, indicando o início da reação e o término ocorreu após três horas de agitação. Quando o solvente é dioxano, a reação é muito lenta, e mesmo após três dias de agitação a conversão é baixa, pois se nota remanescentes pedaços de sódio metálico. Alguns dos prováveis fatores para esse fato já foram discutidos anteriormente. Para dioxano não foram realizados testes específicos para caracterização, sendo apenas visual, pois o ânion formado também apresenta coloração verde escuro.

O ânion estabilizado em THF foi caracterizado por espectroscopia no UV-Visível e de RMN ¹H, visto a coloração intensa apresentada pelo ânion e o fato eletrônico que é gerado pela adição de um elétron ao naftaleno.

No espectro UV-Visível (figura 12), pode-se observar que a introdução de um elétron no sistema aromático, causa um deslocamento nas bandas naftalênicas, que aparecem em $\lambda_{\text{máx}} = 293$ e 312 nm, após a decomposição completa do ânion. Já o ânion apresenta três bandas, com comprimentos de onda em $\lambda_{\text{máx}} = 323, 425$ e 550 nm, estando duas delas na região do visível, e a terceira correspondente no visível ao verde (490 – 570 nm).

Como a cubeta era selada, sob nitrogênio, depois de adicionado o THF isento de oxigênio, acredita-se que a degradação espontânea do ânion seja devido à irradiação de luz proveniente do aparelho. Em teste realizado, notou-se, através da perda de coloração, que a degradação era mais rápida em um tubo de ensaio que foi exposto à luz e deixado por uma semana, do que em outro que foi coberto com papel alumínio, este mesmo, após uma semana permanecia com uma coloração verde, enquanto no primeiro, após três dias a coloração passou de verde para um tom avermelhado.

Os espectros de RMN ¹H foram realizados com dois solventes, primeiro usou-se acetona-d₆ e depois DMSO-d₆. Em acetona, notou-se uma mudança de coloração logo após a adição da mesma, de verde intenso para amarelo claro, indício da decomposição do

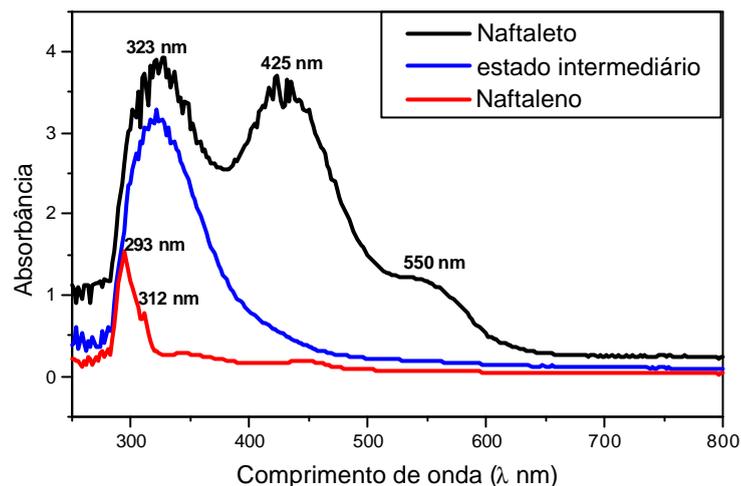


Figura 12. Espectro de UV-Visível, processo de degradação espontânea do ânion radical napatleno á naftaleno.

ânion. A análise do espectro (figura 13) mostra os dois picos característicos dos hidrôgenios α e β do naftaleno, em 7.8 e 8.0 ppm respectivamente. Acreditava-se que os dois picos em 6.2 e 7.2 ppm sejam respectivos aos hidrôgenios α e β do ânion radical naftaleno, supondo que o elétron adicional do ânion causaria um efeito de blindagem e que esse efeito seria mais evidenciado nos hidrôgenios α .

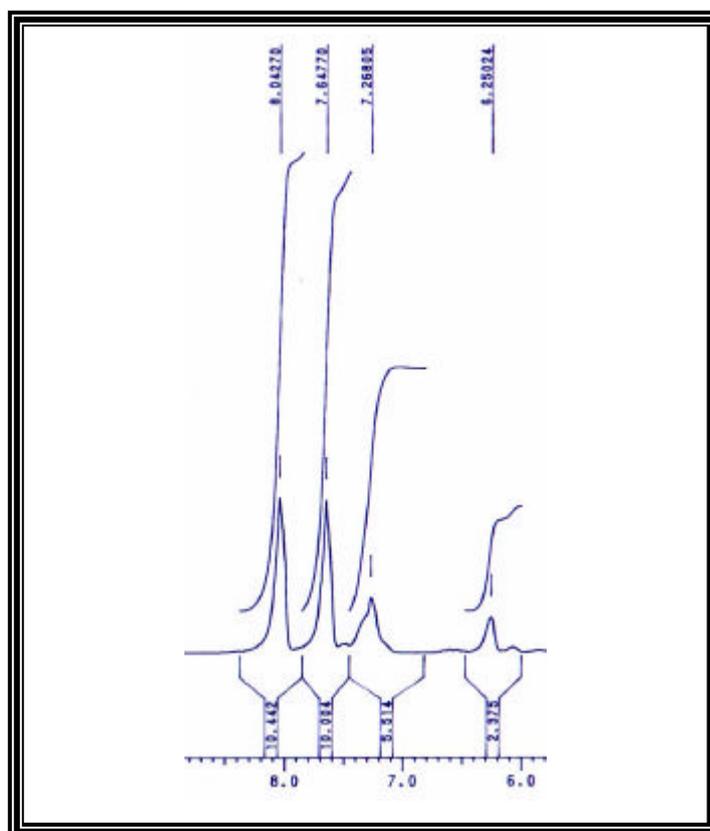


Figura 13. Espectro de RMN ^1H do ânion radical naftaleno em acetona- d_6 .

O espectro da figura 14a foi realizado logo após a síntese do ânion, apresentando apenas um pico em 7.0 ppm, já o espectro da figura 14b, feito uma semana após a síntese, apresentou apenas dois picos adicionais, correspondentes aos hidrogênios α e β do naftaleno. Estes fatos puderam confirmar que realmente a acetona reagia com o ânion e o pico em 6.2 ppm é correspondente ao produto desta. O espectro 14a, aparentemente, parecia não ter dado um bom resultado, pois como já foi dito acima, esperava-se a presença de dois picos ao invés de apenas um, para o ânion naftaleno, mas não estava sendo levado em conta que no ânion a ressonância, vai ser de duas maneiras, na forma de pares de elétrons e homolíticamente, como visto na figura 5.

A partir da análise do espectro da figura 14b, percebe-se que a degradação do ânion naftaleno é muito rápida, pois cinco dias após síntese os dois picos correspondentes ao naftaleno estão em proporção maior que o do ânion, se levarmos em conta que o pico do ânion em comparação com o pico α do naftaleno possui um relação 1:2, pode-se afirmar que a concentração do naftaleno é cerca de 8 vezes maior. Acredita-se que a degradação rápida do ânion é em função da evaporação do THF, através do septo. O ânion radical quando presente em solução de até aproximadamente 15 % é estável, sendo que com a evaporação do solvente essa porcentagem aumenta e com isso a razão de equilíbrio entre $:\text{Naft}^{\bullet}\text{Na}^+/\text{Naft}$ é deslocada cada vez mais para o reagente.

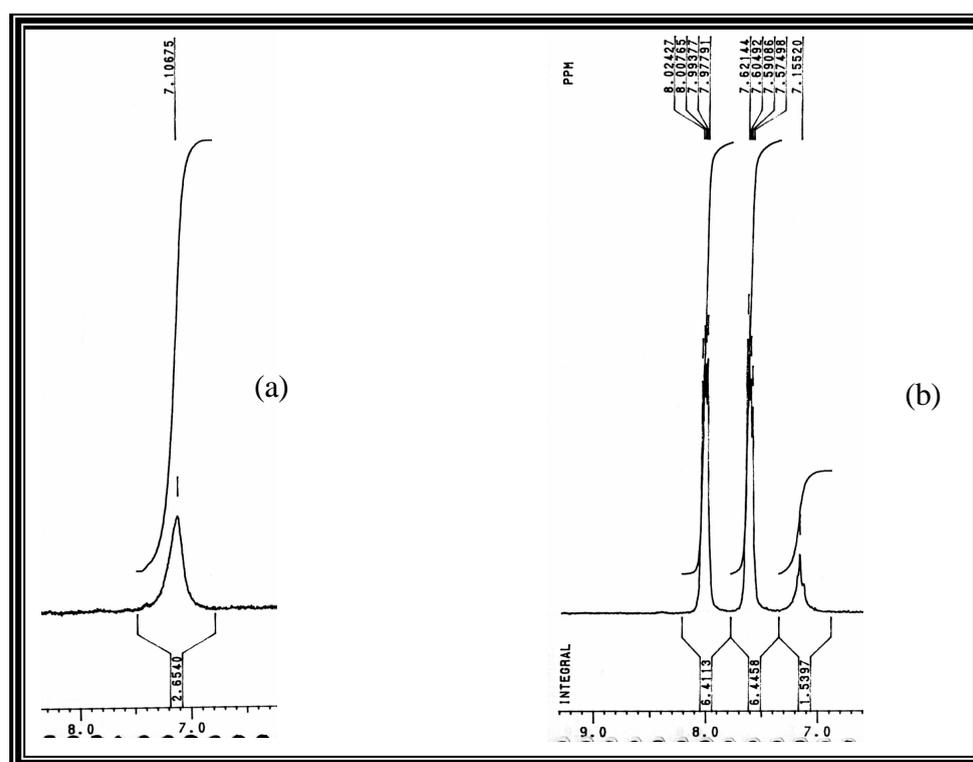


Figura 14. Espectros de RMN ^1H do ânion radical naftaleno em DMSO-d_6 , (a) recém preparado e (b) degradação após uma semana.

Em contrapartida, anteriormente foi salientado que a razão de equilíbrio entre o ânion radical e naftaleno, à temperatura ambiente, é cerca de 20 a 30, mas, através do espectro da figura 14a, é possível constatar que a reação é completa quando se imprime um razão equimolar de reagentes.

A estabilidade do ânion é mantida por no mínimo três semanas quando o mesmo é armazenado em frasco coberto com papel alumínio a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, fato evidenciado através do espectro figura 15, onde se pode observar que após três semanas da preparação, não há a presença dos picos do naftaleno, proveniente da degradação do ânion radical naftaleno.

Em todos os espectros há a existência dos picos correspondentes ao tetraidrofurano em 3.6 e 1.7 ppm e o pico em 2,5 ppm aproximadamente referente ao DMSO- d_6 , estes foram omitidos dos espectros, pois o solvente representa 85 % da solução e para haver uma boa visão do pico do ânion foi necessário ampliar o espectro, com isso, deformando as bandas do solvente.

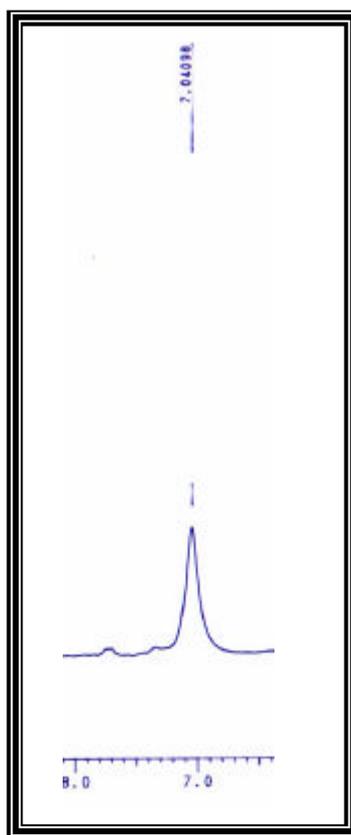


Figura 15. Espectro de RMN ^1H do ânion radical naftaleno em DMSO- d_6 , após três semanas da síntese, sob condição especial, refrigeração $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.4. Procedimento de Descloração de Moléculas Organocloradas, Análise Através do Método Potenciométrico com Eletrodo íon Seletivo.

O ânion radical naftaleno reage rapidamente com o padrão 1,2,4-triclorobenzeno, visto a rápida perda de coloração quando ainda o padrão permanecia em excesso. Para total descloração o ânion radical era adicionado em excesso, ou seja, até a permanência da coloração verde intenso. Para garantir uma eficiência da descloração a solução era agitada por cerca de 10 min.

Após o procedimento de descloração, adicionava-se HNO_3 0,1 M, pois o sódio proveniente da decomposição do ânion radical reage com água formando NaOH, e com isso ocorre à neutralização do meio e separação das fases aquosa e orgânica.

São necessárias mais duas extrações com água para garantir que todos os íons cloretos estejam na fase aquosa.

A efetividade do procedimento pode ser verificada a partir da leitura no potenciômetro que indicou que a presença de 98,8 ppm de cloreto na fase aquosa.

A análise no método potenciométrico através de eletrodo de íon seletivo é restrita a solução aquosa, por isso, é necessário que a mesma esteja bem límpida e isenta de interferentes orgânicos, além disso há a necessidade da adição do ISA, ajustador de força iônica, para garantir a exatidão na concentração dos íons cloretos.

O pH também é um fator que influencia na resposta do eletrodo, meios muito alcalinos ou muito básicos, devido às mobilidades dos íons H^+ e OH^- acabam por gerar erro nas leituras, sendo necessário à correção do pH. O pH das amostras de trabalho eram controlados para ficar entre 4,0 – 6,0.

Aos padrões de calibração do aparelho também era adicionado ISA, na mesma proporção que as amostras. O pH dos padrões fica em torno 4,0 – 5,0.

A leitura através da potenciometria indicou que 2,5 mL do ânion radical

6. CONCLUSÃO

A preparação do ânion radical naftaleno, utilizando como álcali o sódio metálico, foi bem sucedida, obtendo-se, à temperatura ambiente, ótimas conversões superiores as da literatura.¹⁷ A redução é completa após 3 horas de agitação. O ânion radical, utilizando THF como solvente íon-solvatante, apresenta baixa estabilidade à temperatura ambiente, mas em condições de refrigeração, temperaturas inferiores a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, a estabilidade é muito boa, não apresentando decomposição após três semanas. A síntese, utilizando como íon-solvatante o dioxano, é muito lenta e apresenta baixo rendimento.

A estabilidade do íon radical naftaleno pode ser determinada através dos espectros de RMN ^1H , a decomposição do mesmo gera naftaleno e este pode ser visualizado facilmente nos espectros. Também foi verificado que não há diferença entre os hidrogênios α e β no $:\text{Naft}^{\bullet-}\text{Na}^+$, e que o pico é mais blindado em relação ao hidrogênio α do naftaleno, o que é esperado pelo efeito da adição de um elétron.

O espectro de UV-Vísível mostra que o ânion radical possui as bandas deslocadas em relação ao naftaleno, apresentando a banda correspondente ao verde em $\lambda_{\text{máx}}$ 550 nm, visto a coloração verde intenso e que o $:\text{Naft}^{\bullet-}$ decompõe-se com a luz.

No processo de descloração de moléculas organocloradas o ânion radical naftaleno mostrou-se muito efetivo, com ótima reatividade.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAIRD, Colin.; **Environmental Chemistry**; second editon, Ed. Freeman, Caps. 1, 6, 10; EUA, 2000.
2. PENTEADO, José Carlos Pires; VAZ, Jorge Moreira. **O Legado das Bifenilas Policloradas**, **Quím. Nova**, vol. 24, nº.3, pg 390-398, 2001.
3. SALGADO, Paulo Eduardo de Toledo; Bifenilas Policloradas, **Poluentes Orgânicos Persistentes POPs**, **Série Cadernos de Referência Ambiental**, vol 13, cap 2, pg. 65-119, Salvador, 2002.
4. SILVA, Lucicleide Ribeiro; Ferreira, Márcia M. **Estudo do Coeficiente De Partição Octanol-Água de Bifenilas Policloradas Utilizando Parâmetros Topológicos**, **Quím. Nova**, vol. 26, nº. 3, pg. 312-318, 2003.
5. SILVA, Janete Aparecida da, **Resíduos de Bifenilas Policloradas (PCBs): Metodologia e Aplicação em Amostras de Óleo Isolante**. Tese de Mestrado, Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, UNESP, São Paulo, 1997.
6. MANAHAN, Stanley E. **Fundamentals of Envitonmental Chemistry**, Second Edition, Lewis Publishers, Washington, D.C., EUA, 2000.
7. **Industrial Organic Chemistry**, Ullmann's Encyclopedia, Vol. 3 Chorinated hydrocarbons to Dicarboxylic Acids, Aliphatics, Cap 1, 1999
8. HARRISON, Roy M.; **Pollutions: Causes, Effects, and Control**, Second Edition, 1995.
9. HAQUE, Rizwanul; Freed, V. H.; **Environmental Dynamics of Pesticides**; Ed. Plenum Press, New York, EUA, 1974.
10. **Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Oxidizing and Reducing Agents**, Edited by BURKE. S.D. and R. L. Danheiser; John Willey & Sons Ltd; 2000 New York; USA
11. FIESER. F. Louis; **Reagents for Organic Synthesis**; Editora John Wiley & Sons Inc; 1967.
12. BROOKE, Gerald M.; Mawson S. D.; Partially Fluorinated Heterocyclic Compounds. Part 27. The Synthesis of 4,5,6,7-Tetrafluorobenzo [c] thiophene and 4,5,6,7,8,9,-Hexafluoronaphtho-[1,2-c]thiophene; some Chemistry and

- Electrochemistry; **Journal of the American Chemical Society Perkin Trans**, pág 1919; 1990.
13. COREY, E. J.; Chaykovsky, M.; Methylsulfinylcarbanion, **Journal of the American Chemical Society**, vol 84; pág 866; 1962.
 14. COREY, E. J.; Chaykovsky, M.; Methylsulfinyl Carbanion. Formation and Applications to Organic Synthesis; **Journal of the American Chemical Society**, vol 87; pág. 1345; 1965.
 15. KANSAL, **Study Concerning Chemical Treatment of PCBs**
 16. STEVENSON, G. R.; J. Valentin ; C. Meverden, L. Echegoyen; R. Maldonado; Production of Hydrogen from Interaction of an Anion Radical and Water, **Journal of the American Chemical Society**, vol 100, pág 353; jan. 4, 1978.
 17. WANG, H. C.; Levin, G.;Szwarc; Comment on the Communication “Production of Hydrogen from Interaction of na Anion radical and Water”, **Journal of the American Chemical Society**, vol 100; pag 3969; 1978.
 18. DONALD, P. E.; David L.; Weissman S. I.; Reactions of Sodium Metal with Aromatic Hydrocarbons, **Journal of the American Chemical Society**, vol 78; pág 116; jan 5, 1956.
 19. KOSTIC, Z. D.; Stefanovic, P. L.; Pavlovic, P. B.; Comparative Analysis of Polychlorinated Biphenyl Decomposition Processes in Air or Argon (+oxygen) Thermal Plasma, **Journal of Hazardous Material**, vol 75; pág 75-88; fev 15, 2000.
 20. GOMBERG.M.; **Journal of the American Chemical Society**; vol 22; pág 757; 1900.
 21. KHARASCH. M.S.; E. T. Margolis; F. R. Mayo; **Journal Organic Chemical**, vol 2; pág 393; 1937.
 22. MAYO, F. R.; Lewis F. M.; **Journal of the American Chemical Society**;vol 66; pág 1594; 1944.
 23. GIESE, Bernd; **Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon – Carbon Bonds**; vol 5; editora Pergamon Books Ltd; 1986; New York, U.S.A.
 24. PRYOR, William A.; **Introdução as Estudo dos Radicais Livres**; Editora Edgard Blücher LTDA; 1970; São Paulo, S.P.
 25. KOCHI, Jay K.; **Free Radicals**; vol I; ed Jonh Wiley & Sons, Inc; 1973 New York, U.S.A.

26. **Canadian Council of Resource and Environment Ministers**; 1986; Toronto, Ontário.
27. MORITA Tokio, Rosely M. V. Assumpção; **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes. Padronização-Preparação-Purificação**; 2^a ed. editora Edgard Blücher LTDA; 1972 São Paulo.