



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DETERMINAÇÃO DE ASCAREL EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE DE TRANSFORMADOR

Dissertação de Mestrado
apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina como requisito para a
obtenção do título de Mestre em
Química.

Izoldir Antonello

Prof. Dr. Nito Angelo Debacher
Orientador

Florianópolis
Santa Catarina - Brasil
Fevereiro de 2006

DETERMINAÇÃO DE ASCAREL EM ÓLEO MINERAL ISOLANTE DE TRANSFORMADOR

Izoldir Antonello

Esta dissertação foi julgada e aprovada em sua forma final pelo orientador e membros da banca examinadora

Prof. Dr. Ademir Neves

Coordenador

Banca examinadora

Prof. Dr. Nito A. Debacher

Orientador

Prof. Dr. Ivan G. de Souza

Depto de Química-UFSC

Prof. Dr. Luiz dos S. Madureira

Depto de Química-UFSC

Prof. Dr. Ricardo A. Nunes

Depto de Química-UFSC

AGRADECIMENTOS

A minha mãe Dona **Teresinha** e minha namorada **Lidiane**, pelo apoio e força para a conclusão desta dissertação.

Ao professor **Nito A. Debacher** pela orientação.

Aos professores **Antônio Carlos Joussef, Miguel de Caro** e **Eduardo Humeres**, pelos ótimos comentários e incentivos.

Aos servidores, **Graça** e **Jadir** pelos serviços prestados e pela amizade.

Aos colegas e amigos dos Laboratórios 214 e 216.

A UFSC, e ao Departamento de Química pelo uso de suas instalações.

A CELESC, pelos equipamentos e materiais e principalmente ao **Alexandre** e a **Nádia** pelo apoio.

A Capes pelo apoio financeiro.

E a todos que direta ou indiretamente colaboraram para a realização desta dissertação.

ÍNDICE GERAL	
ABSTRACT	vi
RESUMO	vii
ABREVIATURAS	viii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xi
1-JUSTIFICATIVAS E RELEVÂNCIAS	01
2-INTRODUÇÃO	02
2.1. Bifenilas Policloradas (PCB)	02
2.2. Toxicologia dos PCBs	04
2.3. A Química dos Radicais livres.....	08
2.4. Ânions Radicalares	11
2.4.1. Reações do Ânion Radical Naftaleno com Haletos de Alquila e Arlas	12
2.5. Potenciometria	15
2.5.1. Potenciometria – eletrodos íon-seletivo (ISEs).....	17
2.5.1.1.Eletrodos Íon-seletivo de Membrana Sólida.....	18
3-OBJETIVO GERAL	21
3.1-Objetivos específicos.....	21
4-PARTE EXPERIMENTAL	22
4.1-Materiais.....	22
4.2-Métodos.....	23
4.2.1. Determinação da % de Água e secagem do solvente Tetraidrofurano	23
4.2.2. Preparação do Ânion Radical Naftaleno	24
4.2.3. Análise do ARN por espectrometria ultravioleta-vísivel.....	26
4.2.4. Análise de ARN por ressonância Magnética Nuclear	26
4.2.5. Descloração de 1,2,4-triclorobenzeno	26
4.2.6. Descloração de Organoclorados e extração de Íons cloretos. Determinação Potenciométrica.....	27
4.2.7. Análise Comatográfica	30
5-RESULTADOS E DISCUSSÃO	31

5.1. Preparação e caracterização do Ânion Radical Naftaleno.....	31
5.2. Descloração de 1,2,4-triclobenzeno.....	40
5.3. Análise Potenciométrica	44
5.4. Análise Cromatográfica	49
6-CONCLUSÃO.....	53
7-ANEXOS.....	55
8-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	61

ABSTRACT

PolyChlorinated Biphenyl, PCBs were produced in several countries, commercialized in Brazil as Ascarel, widely used since eighties in high tension transformers as insulating oil. Due to its toxicity Ascarel was substituted with silicone oil. The substitution process, due to a lack of technical criteria, the new oil was contaminated. Therefore, many transformers in Brazil are contaminated in levels above permitted by Brazilian law. Thus new techniques able to detect Ascarel, with low operational costs, are very attractive. The present work, proposes an analysis, of the contaminated levels of silicon oil using the following techniques; naphthalene anion radical reaction for Ascarel dechlorination; and potentiometry with ion selective electrode for chloride ion determination. Sample of pure trichlorobenzene and transformer insulating oil contaminated with PCB in the range of 0 to 200 mg L⁻¹ were used. The result obtained from potentiometry was compared with standard method for PCBs determination by gas chromatography with electrons capture detector. The data obtained with the proposed methodology agree well with those from the official methodology, (method IEC 61619).

RESUMO

As bifenilas policloradas (**P**oly**C**hlorinated **B**iphenyl, PCBs) foram produzidas em vários países, com diferentes denominações. Este produto foi comercializado no Brasil com o nome de “Ascarel” e muito utilizado até a década de oitenta, quando da sua proibição, principalmente no setor elétrico (em transformadores de alta tensão como líquido isolante). Estima-se que até esta década a produção mundial acumulada foi de aproximadamente 1.200.000 toneladas, deste total, cerca de 60% foi utilizado em transformadores e capacitores. No processo de substituição do ascarel por óleo mineral a base de silicone houve a contaminação do novo material devido à falta de critérios técnicos. Desta forma, muitos dos grandes transformadores, ainda em operação no Brasil, estão contaminados em níveis acima dos permitidos pela legislação vigente. Por este motivo é necessário desenvolver técnicas simples e baratas de detecção e descontaminação do líquido isolante, que possam ser facilmente aplicadas em campo. Sendo assim, o desenvolvimento deste trabalho se baseou num método promissor a partir da reação de desalogenação via ânion radical naftaleno e a análise por potenciometria com eletrodo íon seletivo para cloreto, onde as concentrações iônicas são obtidas diretamente do potencial do eletrodo de membrana seletiva a esse íon específico. Inicialmente foram utilizadas amostras de 1,2,4-triclorobenzeno e por conseguinte, amostras reais de óleo isolante de transformador contaminadas com ascarel entre 0 a 200 mg L⁻¹. A potenciometria de íon seletivo para cloreto foi comparada com a metodologia padrão para detecção de ascarel (PCBs) que é feita por cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons. O método mostrou-se eficiente com excelentes resultados com possibilidade de ser usado no campo por técnicos com treinamento especializado.

ABREVIATURAS

Acetona-d ₆	Acetona Deuterada
ARN	Ânion Radical Naftaleno
CG	Cromatografia Gasosa
CG-EM	Cromatografia gasosa com Espectrometria de Massa
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
CN ⁻	Íon Cianeto
DCE	Detector de Captura de Elétrons
DDT	Diclorodifeniltricloreto
Diglime	Dietilenoglicol Dimetil Éter
DME	Dimetoxietano
DMSO-d ₆	Dimetilsulfóxido Deuterado
EPA	Environmental Protection Agency
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
ESR	Electron Spin Resonance
EUA	Estados Unidos da América
F.I.	Força Iônica
FID	Detector de Ionização de Chama
HMPA	Hexametilfosforamida
IEC	International Electrotechnical Commission
ISE	Eletrodos Íon Seletivo
IUPAC	International Union of Pure and Applied chemistry
KF	Karl- Fischer
LD ₅₀	Dose Letal em 50%
OMI	Óleo Mineral Isolante
PCB	Bifenila Policlorada
POP	Poluente Orgânico Persistente
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN- ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RX	Haletos de Alquila
TCB	Triclorobenzeno
TCDD	Tetraclorodibenzodioxina
TCLM	Transferência de Carga Ligante Metal
TCML	Transferência de Carga Metal Ligante
TEF	Fator de Equivalência Toxicológica
THF	Tetraidrofurano
TSCA	Toxic Substance Control Act
UV-vis	Ultravioleta-vísivel

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do Bifenila Policlorada.....	02
Figura 2. Estrutura de alguns PCBs planar e coplanar e TCDD com potencial genotóxico.	06
Figura 3. Formação do radical trifenilmetil pela abstração de cloro e posterior formação do dímero	09
Figura 4. Sub-reações nas interações entre o ânion radical naftaleno e haletos de alquila.....	13
Figura 5. Métodos eletroquímicos interfaciais.....	15
Figura 6. Célula eletroquímica para potenciometria.....	16
Figura 7. Esquema geral de uma célula eletroquímica para eletrodo íon-seletivo.....	18
Figura 8. Sistema montado para secagem de solvente.....	24
Figura 9. Sistema montado para síntese do ânion radical naftaleno, utilizando como álcali o sódio.....	25
Figura 10. Esquema de Análise potenciométrica e cromatográfica.....	29
Figura 11: Esquema de análise de cloreto através do método potenciométrico.....	30
Figura 12. Espectro de UV-Visível, processo de degradação espontânea do ânion radical naftaleno a naftaleno.....	32
Figura 13. Espectros de ultra-violeta do ARN e naftaleno, dependência das bandas com a concentração.....	33
Figura 14. Diagrama de representação dos níveis de energia no hidrocarboneto e seu íon radical correspondente.....	34
Figura 15. Estrutura do cristal de ARN com bis-diglime.....	35
Figura 16. Espectro de RMN ¹ H do ânion radical naftaleno em acetona-d ₆	36
Figura 17. Espectros de RMN ¹ H do ânion radical naftaleno em DMSO-d ₆ , (a) recém preparado e (b) degradação após uma semana.	37

Figura 18. Espectro de ARN em DMSO – 400MHz.....	37
Figura 19. Espectro de RMN ¹ H do ânion radical naftaleno em DMSO-d ₆ , após um semestre da síntese sob condição especial, refrigeração -10 °C.....	37
Figura 20. Espectro de TCB em hexano e TCB reagido com ARN.....	41
Figura 21. Espectros quantitativos de TCB em hexano e TCB reagido com ARN.....	42
Figura 22. Sobreposição da amostra Rivelino (azul) com a amostra Rivelino + ARN (vermelho).....	50
Figura 23. Sobreposição da amostra Rivelino + ARN (vermelho) com a amostra branco (OMI novo + ARN) (azul).....	51
Figura 24. Sobreposição da amostra A87062 (azul) com a amostra A87062 + ARN (vermelho).....	52
Figura 25. Sobreposição da amostra Rivelino + ARN (vermelho) com a amostra branco (OMI novo + ARN) (azul).....	52
Esquemas	
Esquema 1- Produção do ânion radical naftaleno por ataque de elétrons.....	11
Esquema 2- Mecanismo geral sugerido para a desalogenação de haletos de arila com ARN.....	14
Esquema 3- Exemplo do cálculo para transformação de mg L ⁻¹ de íon cloreto para os três principais tipos de aroclors comercializados no Brasil	48

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Alguns nomes mais comuns (comerciais) para os PCB.....	03
Tabela 2. Toxicidade de alguns PCB de interesse em amostras ambientais.....	05
Tabela 3 Toxicidade oral aguda do PCB (LD ₅₀ em ratos).....	07
Tabela 4. Métodos de formação de radicais.....	10
Tabela 5. Exemplos de ISEs policristalinos.....	20
Tabela 6. Descrição das bandas de espectroscopia de ultravioleta do naftaleno.....	34
Tabela 7. Comprimento de onda de alguns organoclorados e aromáticos.....	43
Tabela 8. Resultados comparativos de quantificação de ascarel em amostras de óleo isolante contaminadas, empregando a metodologia proposta (potenciometria) e a metodologia oficial (método IEC 61619).....	45

1. JUSTIFICATIVAS E RELEVÂNCIAS DO TRABALHO

Os óleos isolantes usados em transformadores de subestações de transmissão de energia elétrica da CELESC estão contaminados por ascarel (Bifenilas Policloradas – PCB). Esta contaminação foi fruto do uso do ascarel como isolante em transformadores até 1981, quando da publicação da primeira portaria que obrigou a substituição do ascarel por outros isolantes devido a sua toxicidade.

Na atual conjuntura, é de fundamental importância conhecer os níveis de contaminação nos equipamentos em uso e traçar um perfil da situação catarinense para buscar medidas que possam descontaminar de forma definitiva estes óleos, evitando problemas de saúde dos profissionais responsáveis pela manutenção dos equipamentos e também evitar a contaminação do meio ambiente por vazamentos.

Os ascaréis são tóxicos, bioacumulativos e não biodegradáveis, quando lançados ao meio ambiente podem atingir o plâncton afetando peixes, pássaros e o homem através da cadeia alimentar. Os ascaréis produzem efeitos teratogênicos e carcinogênicos, além de lesões dermatológicas e alterações morfológicas nos dentes, fígado e rins.

Desta forma, o impacto ambiental causado por este **Poluente Orgânico Persistente (POP)** leva à necessidade de se buscar soluções para este problema, uma vez que a eliminação dos PCB acarreta sua destruição ou transformação em outros produtos não prejudiciais ao ser humano e ao meio ambiente.

2. INTRODUÇÃO

2.1. Bifenilas Policloradas (PCB)

A rede de transmissão de energia elétrica usa transformadores de grande porte com capacidade elevada, operando ininterruptamente durante anos. A durabilidade e o funcionamento adequado destes aparelhos dependem de um eficiente sistema de isolamento e refrigeração, que são realizados por fluídos com propriedades tais como: alta constante dielétrica e elevada estabilidade térmica. Um grupo de compostos tem significativo destaque neste setor, as Bifenilas Policloradas (PolyChlorinated Biphenyl, PCB) (Figura 1). Suas propriedades físico-químicas são as responsáveis pela sua ampla disseminação,¹⁻⁴ além de fácil produção, cloração direta da bifenila com cloro (gás) na presença de ferro com catalisador.^{1,5,6}

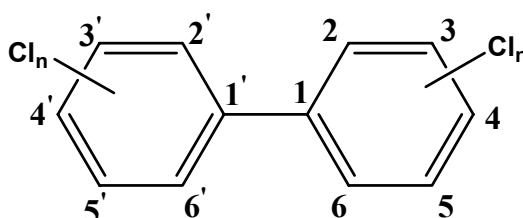


Figura 1. Estrutura da Bifenila Policlorada

Só nos anos 70 sua produção atingiu um pico de 50.000 toneladas.^{1,2} Estima-se que até os anos 80 a produção mundial acumulada foi de aproximadamente 1.200.000 toneladas, sendo que deste montante 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.^{1,6}

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. Outros tipos também são conhecidos como: ascarel do tipo A, 60% da espécie aroclor 1260 e 40% de triclorobenzeno; e ascarel do tipo B, 70% da espécie aroclor 1254 e 30% de triclorobenzeno.^{1,6}

Aroclor é o nome dado ao PCB nos Estados Unidos (Tabela 1), onde a numeração 12 designa o número de carbonos (estrutura central) e 54 é a porcentagem de cloro na molécula. Devido ao número de substituições possíveis de cloro na estrutura das bifenilas ($C_{12}H_{10-n}Cl_n$), a série completa é composta de 209 congêneres, sendo que deste total 130 são encontrados em amostras comerciais. São comumente citados pelo N° IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), que obedece a ordem crescente de cloração. Por exemplo, **N° IUPAC 1** corresponde ao 2-Clorobifenil, enquanto o **209** Decaclorobifenil.^{1,2,6}

Tabela 1. Alguns nomes mais comuns (comerciais) com que são conhecidos os PCBs.

Marca	Fabricante	Pais de Origem
Aroclor	Monsanto*	E.U.A.
Piranol	General Electric	E.U.A.
Clophen	Bayer	Alemanha
Aceclor	ACEC	Bélgica
Piroclor	Monsanto	Reino Unido
Kanechlor	Kanegafuchi / Mitsubichi	Japão
Piralene	Prodelec	França
Phenoclor	Prodelec	França

* Principal produtor mundial de PCB.
 Fonte: www.ambicare.com

Em 1966, os PCBs foram reconhecidos como contaminantes ambientais nos Estados Unidos pela EPA (Environmental Protection Agency) e TSCA (Toxic

Substances Control Act.).² No Brasil, as primeiras restrições para seu uso foram implementadas através da Portaria Interministerial nº 19 de 2 de Janeiro de 1981,^{1,6} estabelecendo a proibição da fabricação, comercialização e uso do PCB em todo o território nacional. Entretanto, ela permitia que equipamentos já instalados pudessem continuar em funcionamento até sua substituição integral ou troca do fluido dielétrico por produtos isentos de bifenílicos clorados.^{1,2} Em 1983 foi publicada a lei federal proibindo o uso de PCBs em todo o território a partir de 1988.² Na busca de óleos isolantes atóxicos, a indústria de transformadores tem dado preferência ao líquido de silicone, que possui características físicas, químicas e elétricas semelhantes as das bifenilas policloradas. No entanto, no processo de substituição, em alguns casos, ocorreu a contaminação do óleo silicone por ascarel devido a falta de critérios técnicos.^{3,7} Desta forma, muitos dos grandes transformadores ainda em operação no Brasil estão contaminados com o ascarel em níveis acima dos permitidos pela legislação vigente.⁸

Atualmente, para o setor de transmissão de energia elétrica, são considerados equipamentos elétricos isentos de ascarel aqueles cujo óleo mineral isolante contenha teores inferiores a $3,0 \text{ mg L}^{-1}$; não contaminados com valores inferiores a 50 mg L^{-1} ; e contaminados entre $50 - 500 \text{ mg L}^{-1}$.^{7,9}

2.2. Toxicologia dos PCBs

A exposição a bifenilas policloradas está associada com mudanças comportamentais e neuroquímicas em animais. O potencial genotóxico para alguns congêneres de PCBs depende de sua conformação espacial (planar ou coplanar).¹⁰

A conformação planar apresenta átomos de cloro na posição orto (2, 2') na

molécula enquanto a coplanar não apresenta átomos de cloro nestas posições. Na Figura 2 são apresentados exemplos de PCBs coplanares, N° IUPAC 77, 169 e 126, planares, N° IUPAC 180 e o composto referencia de toxicologia tetraclorodibenzodioxina.¹ Em ambos, animais experimentais como cultura de tecido, os congêneres planares alteram as funções neurotransmissoras e os sistemas de sinais intracelulares, incluindo o cálcio. Os congêneres coplanares, por outro lado, são largamente isentos de atividade quando a exposição ocorre em animal adulto ou na maioria dos sistemas in vitro, mas eles são ativos neuroquimicamente em roedores laboratoriais após exposição. Assim, congêneres de PCB coplanares são neuroteratogênicos reais, isto é, agentes que alteram as funções quando administrados durante o desenvolvimento, mas que são isentos de atividade quando apresentado para adultos.¹⁰ Esta conformação possui toxicidade semelhante a da tetraclorodibenzodioxina (TCDD), que é considerada como padrão de referência toxicológica. A Tabela 2 mostra o critério TEF (Fator de Equivalência Toxicológica) adotado para PCBs e relaciona o potencial toxicológico do congêneres de PCB com a TCDD.¹

Tabela 2. Toxicidade de alguns PCB 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

* N° IUPAC – respectivamente 3,3',4,4',5-Pentaclorobifenil, 3,3',4,4',5,5'-Hexaclorobifenil, 3,3',4,4'-Tetraclorobifenil, 2,2',3,4,4',5,5'-Heptaclorobifenil.
P = Planar, C = Coplanar, A = Altamente tóxico, M = Muito tóxico, F = Ocorre frequentemente.

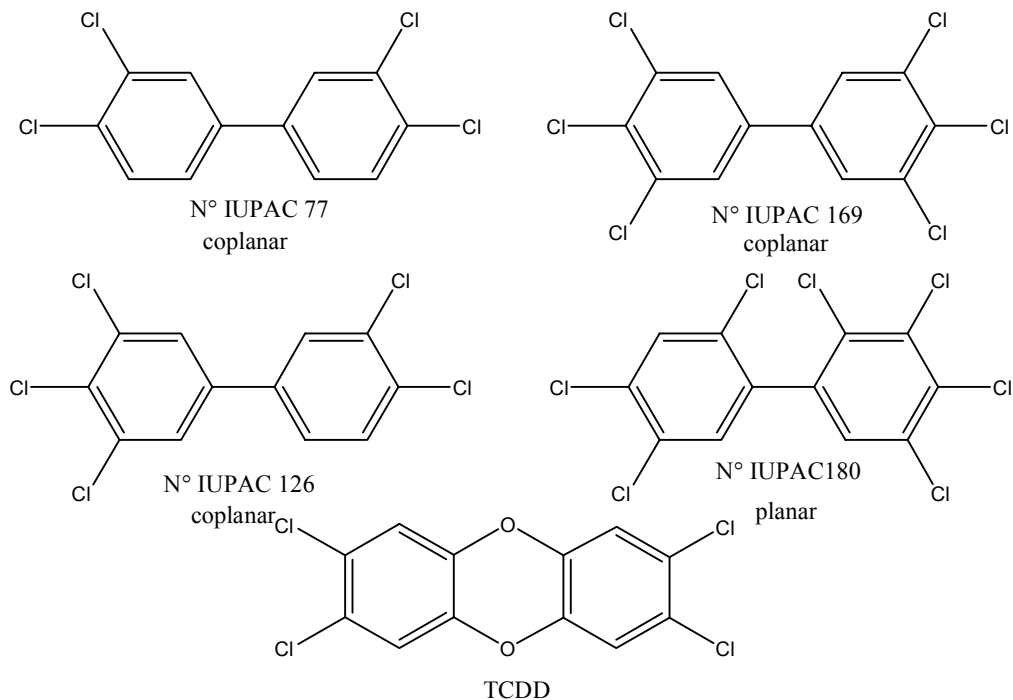


Figura 2. Estrutura de alguns PCB planar e coplanares e TCDD com potencial genotóxico.

Efeitos causados pelos PCB:

- hipertrofia hepática, alteração hormonal e 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 e perda de peso;
- dores musculares e nas articulações;
- ocorrência de cloracne e efeitos dérmicos;
- efeitos oculares, hipersecreção das glândulas e pigmentação anormal;
- efeito teratogênico, deficiência no desenvolvimento da criança, deformação cerebral e do sistema nervoso;
- infertilidade, esterilização, irregularidades menstruais.^{2,3,5,11}

Tabela 3 Toxicidade oral aguda do PCB (LD₅₀ em ratos).

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

Fonte: Industrial Organic Chemicals.

Devido a todos os problemas e toxicidade do PCB, apresentados na Tabela 3, 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%.^{2,5} Os processos mais comuns são Cometabolismo (degradação aeróbica com bactérias, conversão em ácido benzóico clorado) e Mineralização (Clorobenzoato → CO₂),² fotocátalise (descloração redutiva através de irradiação de luz, levando a produtos poucos clorados),¹² degradação por agentes oxidantes e/ou redutores, entre eles amalgama de sódio,^{13,14} metilsulfinilmetilide de Sódio,¹³⁻¹⁷ ter-butóxido de potássio ou sódio, hidrogenação catalítica (H₂/Pd)¹⁸ e o ânion radical naftaleno (ARN).^{13,14,19-21} Há também processo de incineração oxidativos em fornos rotatórios e de injeção de líquidos, com eficiência de 99,999%^{2,5} e processos não-oxidativos, em incineradores de plasma, que podem atingir temperaturas de 6000 K, levando a 88 produtos químicos diferentes.^{5,22}

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 isolante de transformadores. O Kit KWIK – SKRENE da Syprotec é um exemplo da utilização de agentes redutores a partir da reação radicalar entre a bifenila e o ânion radical naftaleno, com formação de íons cloreto, entretanto, além do custo são de difícil aquisição.

2.3. A Química dos Radicais livres

Historicamente, química dos radicais data de 1900, quando Gomberg²³ investigou a formação e reação do radical trifenilmetil através da abstração de cloro de Ph_3CCl por prata metálica e posterior confirmação da formação de um dímero não-simétrico, figura 3. 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 Kharasch²⁴ reconheceu que a adição anti-Markovnikov de HBr em alquenos acontece via radical. 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.²⁵

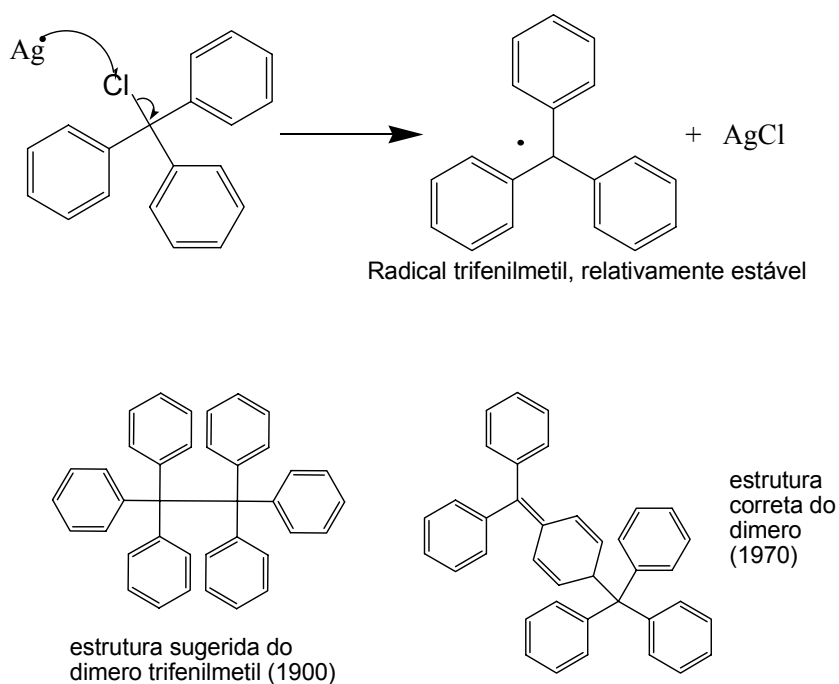
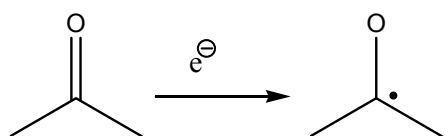
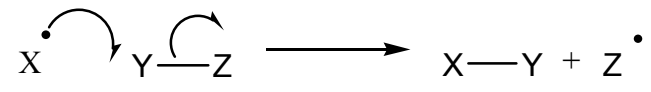
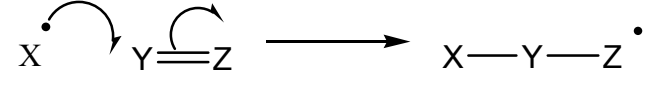
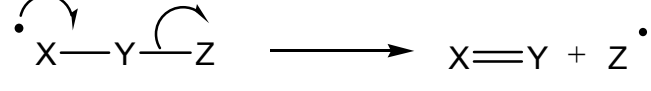


Figura 3. Formação do radical trifenilmetil pela abstração de cloro e posterior formação do dímero.

A definição mais simples para radical foi proposta por Pryor²⁶ como sendo qualquer espécie com número ímpar de elétrons, ou seja, que possui um elétron não-emparelhado. 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 formando dois novos radicais. Na Tabela 4 são sumarizados os métodos básicos de formação de radicais.²⁷

Tabela 4. Métodos de formação de radicais.

Radicais formados por moléculas com spin emparelhado	
Quebra de ligação σ de forma homolítica	$\text{RO—OR} \longrightarrow \text{RO}^\bullet \quad (2\text{X})$
Transferência de elétrons, redução	
Formação de radicais por outros radicais	
Substituição	
Adição	
Eliminação	

Devido ao elétron desemparelhado, os radicais geralmente são muito reativos, possuindo um curto tempo de meia-vida. Mas algumas exceções podem ser evidenciadas, como é o caso do radical trifenilmetil, Figura 3. Estes compostos são ditos radicais persistentes e uma explicação possível para tal estabilidade se deve a dois pontos principais: 1) estabilização estérica e 2) estabilização eletrônica.²⁷

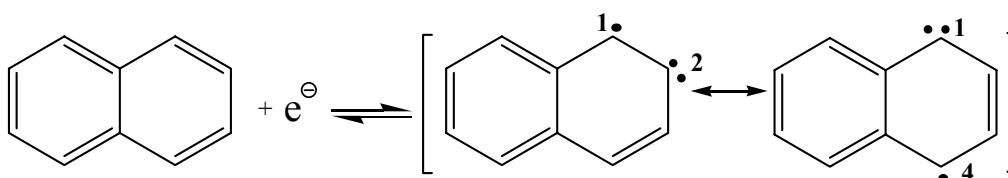
Técnica de medida direta do paramagnetismo de um elétron desemparelhado é o principal método de análise de radicais, destaque para a Ressonância Paramagnética do Elétron - RPE (ESR ou EPR – electron paramagnetic resonance). Este método está baseado no fato de um elétron possuir um spin e um momento magnético associado, que 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 microondas. Os espectros RPE geralmente apresentam mais de uma linha, resultante da chamada separação hiperfina.²⁶ A técnica pode ser comparada com a de ressonância magnética nuclear (RMN), sendo que a diferença está baseada no princípio de que o momento magnético de um elétron é muito maior do que um próton, assim o magneto usado em RPE pode ser muito menor.²⁷

A análise espectrométrica no ultravioleta-vísivel (UV-vis) pode ser utilizada, em alguns casos, na identificação de radicais, já que muitos destes apresentam coloração em solução, como no caso do radical trifenilmetil, que é amarelo e na presença de iodo e oxigênio decompõem-se, tornando-se incolor.²⁶

2.4. Ânions Radicalares

A formação de ânions radicalares se deve principalmente ao ataque de elétrons a substratos orgânicos insaturados, como no caso do ânion radical naftaleno (ARN), (Esquema 1). Estes elétrons podem ser gerados por metais ativados (como Na e K), eletrodos, populações solvatadas de elétrons, outros ânions radicalares, diânions ou outra espécie química qualquer.²⁸



Esquema 1. 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 isso devem ser manuseados em ambientes inertes, sob atmosfera de nitrogênio ou argônio, com solventes secos e puros. De forma geral,

éteres são bons estabilizantes para estes ânions e seu poder de solvatação está relacionado, principalmente, com a constante dielétrica.

A constante dielétrica de éteres varia de 2,22²⁰, para o dioxano, até 7,55²² para tetraidrofurano (THF), aproximadamente 7,30²⁴ para 1,2 dimetoxietano (DME), dietilenoglicoldimetiléter (diglime) e outros glimes. Nestes meios, a associação do íon e pares de íons segue uma relação de constante de dissociação, por exemplo, para o ARN em THF o valor de K_d (25°C) é 10^{-7} mol L⁻¹, para o ânion antraceno de sódio, também em THF o valor de K_d (25°C) é 4×10^{-6} mol L⁻¹ e para o ânion radical bifenil de sódio em DME K_d é 5×10^{-6} mol L⁻¹.²⁸

2.4.1. Reações do Ânion Radical Naftaleno com Haletos de Alquila e Arilas

O ARN apresenta um potencial de redução de -2,5 V, similar a outros solventes como NH₃, -2,59 V e em hexametilfosforamida (HMPA) -2,96 V. A vantagem deste ânion 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.¹³

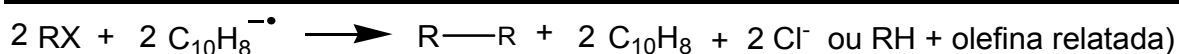
O alto potencial de redução confere ao ânion inúmeras aplicações, como a ciclização radicalar de cetil-alquenos e cetil-alquinos, pela doação de um-elétron, além de ciclização redutiva de cetonas acetilênicas esteroidais, redução de epóxidos, possibilita acoplamento de cetonas e tiocarbonilas funcionais; remove grupos protetores mesilatos, tosilatos e benzil gerando o alqueno ou álcool correspondente.¹³

De maneira geral, as reações de ARN com haletos de alquilas são regidas por quatro sub-reações, classificadas em: redução, redução bimolecular, monoalquilação e di-alquilação, conforme Figura 4, Os produtos da alquilação são geralmente derivados 1,2 - e 1,4 - diidronaftalenos (Esquema 1).²⁸

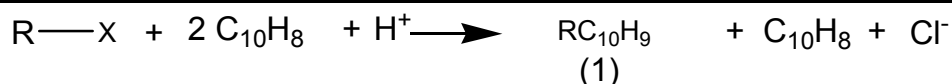
REDUÇÃO



REDUÇÃO BIMOLECULAR



MONOALQUILAÇÃO



DIALQUILAÇÃO

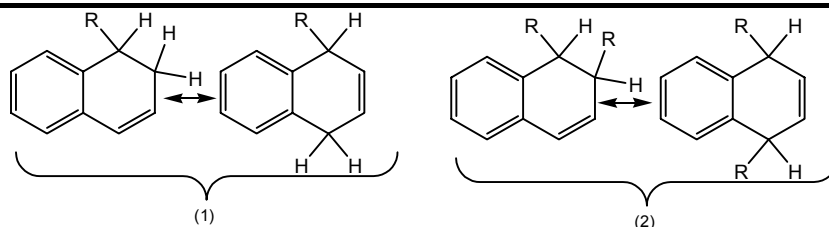
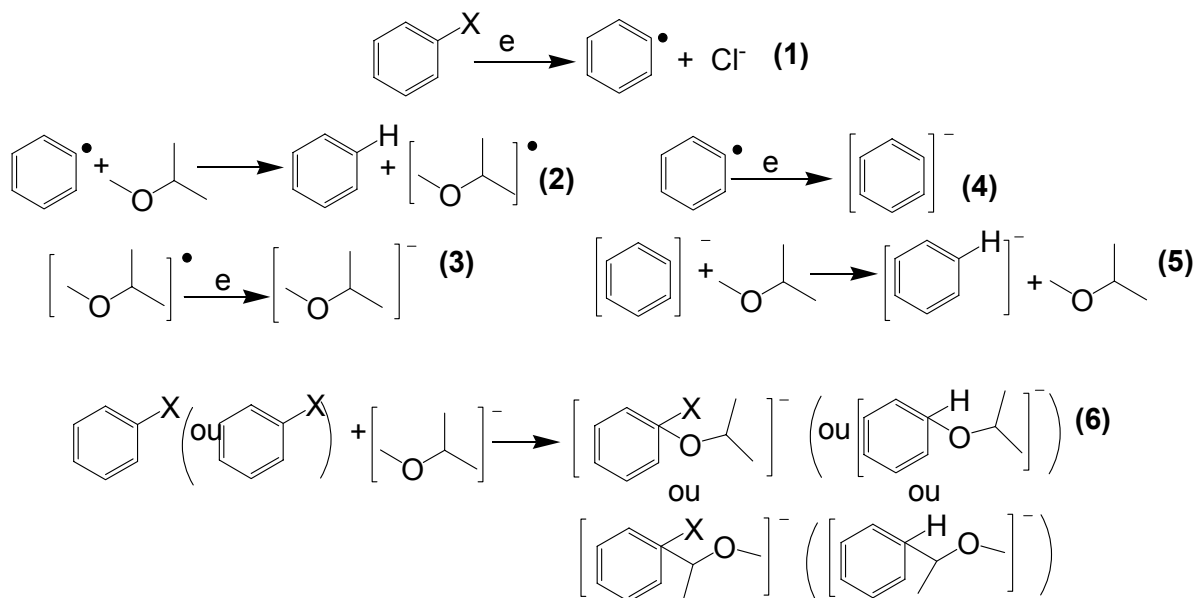


Figura 4. Sub-reações nas interações entre o ânion radical naftaleno e haletos de alquila.

A reação de ARN com haletos de arila, de forma similar a grupos alquilas, ocorre através de redução, já que os mesmos não reagem com a maioria dos nucleófilos. O mecanismo proposto para as reações ocorre via reação eliminação/adição com intermediário benzino.^{28,29}

Em desalogações redutivas com álcalis metálicos, estudo da desalogação redutiva de *N*-(*o*-clorbenzal)anilina, alguns estados intermediários podem ser observados e o mecanismo distinguir-se em dois caminhos 1,2,3 e 6 ou

1,4,5 e 6 (Esquema 2), dependo da formação ou não do radical arila na redução inicial de (ArCl, equação 1). Reduções rápidas têm sido detectadas para a reação de radicais alquílicos com agentes redutores fortes.³⁰



Esquema 2. Mecanismo geral sugerido para a desalogenação de haletos de arila com ARN.

De acordo com Smith,^{31,32} reações de desalogenação de PCBs são caracterizadas igualmente por rapidez e eficiência, fornecendo resultados quantitativos mesmo a temperatura ambiente. A reação de ARN com hidrocarbonetos poli-halogenados também é descrita por Parker³³ em *Destruction of PCB's* e Brunelle³⁴ em *Method for Removing Polyhalogenated Hydrocarbons from Nonpolar Organic Solvent Solutions*, fornecendo bons resultados a temperatura ambiente.

As grandes vantagens desse método de degradação são as possibilidades de análise, que podem ser desde métodos cromatográficos (CG e CLAE) a métodos mais simples como a colorimetria e potenciometria, no caso da análise de íons cloreto.

2.5. Potenciometria

Os métodos eletroquímicos podem ser divididos em: métodos de solução, que é uma medida direta da solução (ex. medidas de condutividade) e métodos interfaciais, relacionada com fenômeno que ocorre na interface entre os eletrodos e a fina camada de solução adjacente (ex. medidas de pH).

Devido à diversidade da eletroquímica interfacial, a mesma é dividida em métodos estáticos e dinâmicos (Figura 5). Na potenciometria o potencial de uma célula eletroquímica é medido sobre condições estáticas, não há a passagem de corrente entre os eletrodos e a concentração das espécies na célula eletroquímica não é modificada.³⁵

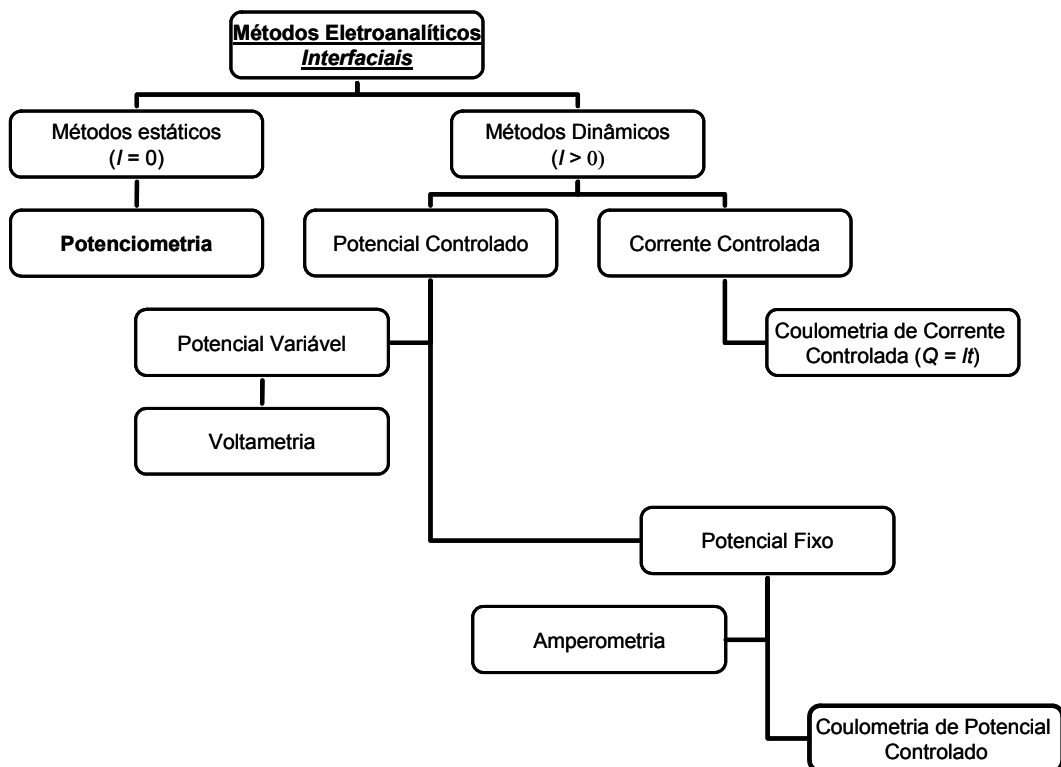


Figura 5. Métodos eletroquímicos interfaciais.

Kolthoff e Sanders mostraram em 1937 que grânulos de AgCl poderiam ser usados para determinar a concentração de Ag^+ . Eletrodos baseados em potenciais

de membranas são chamados eletrodos íon-seletivo, que estendeu o uso da potenciometria para uma ordem diversa de analitos.³⁵

A potenciometria envolve medidas de células galvânicas, divididas em duas meia-células, conforme mostra a Figura 6, na qual o potencial pode ser calculado através da equação de Nernst³⁶

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a(\text{reduzida})}{a(\text{oxidada})} \quad (1)$$

onde E^0 é o potencial padrão do estado reduzido, R é a constante dos gases, t a temperatura em Kelvin, n n° de elétrons envolvidos na reação de redução e F é a constante de Faraday. Em condições normais de laboratório a equação é simplificada em

$$E = E^0 - \frac{0,05916}{n} \log \frac{a(\text{reduzida})}{a(\text{oxidada})} \quad (2)$$

onde a é a atividade das espécies. Esta equação mostra que o potencial de célula depende da atividade de ambos zinco e prata.³⁶

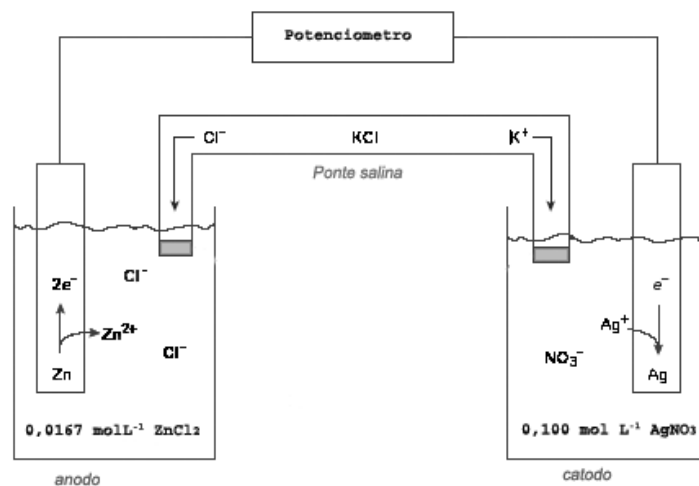


Figura 6. Célula eletroquímica para potenciometria.

2.5.1. Potenciometria – eletrodo íon-seletivo (ISEs)

Sendo o potencial da célula proporcional a concentração do analito, tem-se um eletrodo indicador, que pode ser subdividido em eletrodos metálicos e eletrodos íon-seletivos (ou de membrana).

Os eletrodos de membrana, como os eletrodos de vidro de pH, funcionam pelo uso de uma membrana que reage seletivamente com um íon singular, como na Figura 7, sendo que a taquigrafia da célula é denotada por:



A membrana é representada pelo corte vertical (|) separando as duas soluções contendo o analito, dois eletrodos de referência são usados, sendo que um está posicionado com a solução interna e o outro com a amostra (Figura 7). O potencial de célula é descrito dessa forma como:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{ref(int)}} - E_{\text{Ref(amostra)}} + E_{\text{membrana}} + E_{\text{junção líquida}} \quad (4)$$

uma mudança no potencial da célula será atribuída ao potencial da membrana desde que ambos os potenciais do eletrodo de referência e da junção líquida sejam constantes.³⁵

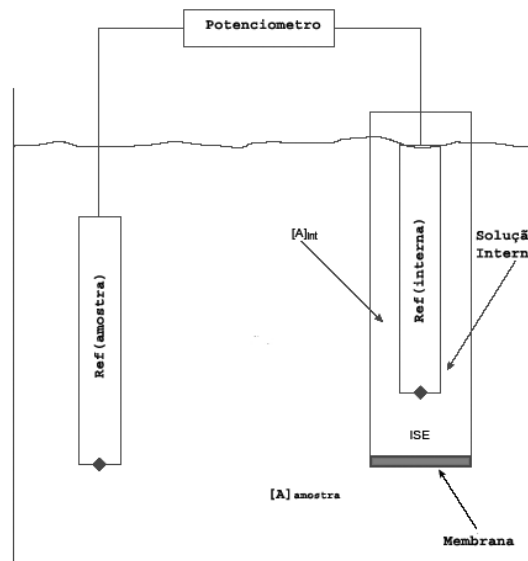


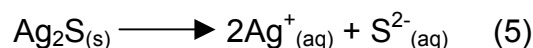
Figura 7. Esquema geral de uma célula eletroquímica para eletrodo íon-seletivo.

2.5.1.1. Eletrodo Íon-seletivo de Membrana Sólida

Como visto anteriormente, eletrodos de vidro podem responder a íons H_3O^+ em solução. Mudanças na composição do vidro possibilitam a construção de eletrodos que respondam, através da equação de Nernst, para um número mais expressivo de cátions e ânions como, Cl^- , F^- , Ag^+ , Na^+ , etc.

Esses tipos de eletrodos usam membranas com configuração policristalinas ou um cristal inorgânico simples. Os eletrodos policristalinos são construídos pela formação de finos grânulos de Ag_2S (1-2 mm de espessura) ou uma mistura de Ag_2S e um sal de prata ou outro sulfeto metálico, que são selados na extremidade de um cilindro plástico não condutor, no qual também são colocados a solução interna, contendo o analito e o eletrodo de referência. A carga é transportada através da membrana pelos íons Ag^+ .

O potencial desenvolvido pela membrana de Ag_2S é resultado da diferença no equilíbrio de solubilidade da reação nos dois lados da membrana:



. Quando usado para monitorar a concentração de íons Ag^+ , o potencial de célula é dado por:

$$E_{\text{cel}} = K + 0,05916 \log [\text{Ag}^+] \quad (6)$$

onde K é uma constante calculada referente aos potenciais do eletrodo de referencia, da junção líquida, da concentração do analito, na solução interna e do potencial assimétrico (calculado devido o fato do potencial da membrana não ser zero nestas condições).

Se uma mistura de um sal de prata insolúvel e Ag_2S forem usadas, a membrana poderá então responder a concentração do ânion do sal de prata adicionado. Este é o caso de eletrodos seletivos para cloreto (Cl^-), onde o cloreto de prata (AgCl) é usado como sal e o potencial de célula pode ser determinado pela Equação 2, apenas substituindo a concentração de íons Ag^+ por Cl^- .

A seletividade destes ISEs é determinada pela solubilidade, assim ISEs de Cl^- é mais seletivo pra Br^- ($K_{\text{Cl}^-/\text{Br}^-} = 10^{-2}$) e I^- ($K_{\text{Cl}^-/\text{I}^-} = 10^6$), sendo que AgBr e AgI são menos solúveis que AgCl . São listados na Tabela 5 alguns exemplos de ISEs policristalinos e seus respectivos coeficientes de seletividade.³⁵

Tabela 5. Exemplos de ISEs policristalinos.

Analito	Composição da Membrana	Coeficiente de seletividade
Ag ⁺	Ag ₂ S	$K_{Ag^+/Cu^{2+}} = 10^{-6}$ $K_{Ag^+/Pb^{2+}} = 10^{-10}$ Hg ²⁺ interferente
Cd ²⁺	CdS/Ag ₂ S	$K_{Cd^{2+}/Fe^{2+}} = 200$ $K_{Cd^{2+}/Pb^{2+}} = 6$ Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺
Cu ²⁺	CuS/Ag ₂ S	$K_{Cu^{2+}/Fe^{3+}} = 10$ $K_{Cu^{2+}/Cu^+} = 1$ Ag ⁺ , Hg ²⁺
Br ⁻	AgBr/Ag ₂ S	$K_{Br^-/I^-} = 5000$ $K_{Br^-/CN^-} = 100$ $K_{Br^-/Cl^-} = 5 \cdot 10^{-3}$ $K_{Br^-/OH^-} = 1 \cdot 10^{-5}$ S ²⁻
Cl ⁻	AgCl/Ag ₂ S	$K_{Cl^-/I^-} = 1 \cdot 10^6$ $K_{Cl^-/CN^-} = 1 \cdot 10^4$ $K_{Cl^-/Br^-} = 100$ $K_{Cl^-/OH^-} = 0.01$ S ²⁻
CN ⁻	AgI/Ag ₂ S	$K_{CN^-/I^-} = 100$ $K_{CN^-/Br^-} = 1 \cdot 10^{-4}$ $K_{CN^-/Cl^-} = 1 \cdot 10^{-6}$ $K_{CN^-/OH^-} = 1 \cdot 10^{-8}$ S ²⁻

3. OBJETIVO GERAL

Desenvolver um método de determinação de ascarel em óleo mineral isolante de transformador.

3.1. *Objetivos específicos*

- Preparar e caracterizar o ânion radical naftaleno estabilizado em tetraidrofurano (THF);
- Estudar a reação de desalogenação de moléculas organocloradas, especificamente bifenilas policloradas (PCBs), em óleo mineral isolante de transformador (OMI) através da reação do ânion radical naftaleno;
- Aplicar o método potenciométrico, utilizando eletrodo íon seletivo para cloreto, na determinação de ascarel em óleo mineral isolante de transformador contaminado;
- Caracterizar o ânion através de ressonância magnética de Hidrogênio (RMN - ^1H), levando em consideração as diferenças eletrônicas entre o naftaleno e o ânion, deslocalização de elétrons;
- Caracterizar o ânion por espectroscopia de ultravioleta-vísivel, tendo em vista a coloração verde intensa apresentada pelo ânion;
- Testar a efetividade do ânion radical naftaleno no processo de descloração de moléculas organocloradas através do método potenciométrico, utilizando eletrodo íon seletivo para cloreto, tendo como comprovação e acompanhamento do processo a cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (ECD).

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

Reagentes

Os reagentes e solventes empregados na síntese e caracterização foram obtidos comercialmente da Aldrich, Merck, Nuclear, Synth, Quimex e Vetec, todos em grau analítico, com exceção do hexano com grau pesticida. Apenas o tetraidrofurano (THF) foi seco antes do seu uso, conforme descrito na literatura.³⁷ A análise da % de água no THF foi realizada pelo do método Karl-Fischer.

As amostras para análise foram obtidas junto a Centrais Elétricas de Santa Catarina – CELESC.

Equipamentos

As medidas de absorbância de UV-vis foram obtidas em espectrofotômetro HP 8452A, com sistema de registro computadorizado, na região de 200 a 820 nm, utilizando uma cubeta Sigma (quartzo, de 10 mm de caminho ótico e 3,0 mL de volume). Os espectros de RMN ¹H foram obtidos em aparelho BRUCKER modelo AC – 200F, 200 MHz, usando TMS como padrão interno e como solvente Acetona-d₆ DMSO-d₆ e equipamento Oxford modelo – AS400, 400MHz. A determinação de água nos solventes foi realizada no aparelho Karl Fischer Metrohn Swing Made modelo 665 Posimat. Para a análise de cloreto foram utilizados 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. Também foi utilizada uma balança analítica Shimadzu modelo Libror AEG – 220. As análises

cromatográficas foram realizadas em cromatógrafo gasoso modificado CG-37 (column phase ATTM-5, 60 m, 0,25 mm, 1,0 μ m, DCE).

4.2. Métodos

4.2.1. Determinação da % de Água e secagem do solvente Tetraidrofurano

Para determinar a % de água em tetraidrofurano (THF), utilizou-se o equipamento de Karl-Fischer. Pesou-se 10 μ L de água, em balança analítica, obtendo-se uma média de dez valores (0,0971 g \pm 0,0004 a 20°C), a partir da titulação dessa massa com solução Karl-Fischer, obteve-se a relação de volume gasto desta solução para a massa de água utilizada. O THF foi titulado com a solução Karl-Fischer e através do volume gasto pode-se calcular a quantidade de água na amostra. Para o solvente comercial (Nuclear) encontrou-se um valor de 0,20% de água, que está dentro das especificações do produto.

A secagem do solvente THF foi realizada de acordo com o sistema da Figura 8, constituído de uma destilação fracionada, com um condensador tipo “dedo frio”.

Em um Erlenmeyer colocou-se 500 mL de THF e adicionou-se aproximadamente 50 g de cloreto de cálcio, deixado em repouso por 12 horas e em seguida, o solvente foi filtrado, por gravidade com papel filtro de filtração rápida. Em um balão de 500 mL contendo pedaços limpos de sódio metálico e pedras de ebulição (pedra de vidro ou porcelana) foram adicionados 300 mL de THF. Após refluxo de 12 horas, foram adicionados mais pedaços de sódio metálico ficando sob

refluxo por mais 12 horas, utilizando benzofenona com indicador (na ausência de água a benzofenona fica com coloração violeta intenso).

Para titular um volume de 10 μL de água gastou-se em média 2,08 mL de solução Karl Fischer (KF), para 10 mL de THF o volume gasto foi de 4,19 mL da solução, sendo assim o solvente comercial (Nuclear) apresentou um valor de 0,20% de água, que está dentro das especificações do produto.

Após a secagem do THF, a % de água obtida foi de 0,0076% (10 μL \rightarrow 2,36 mL de solução KF e 10 mL de THF \rightarrow 0,18 mL de solução KF).



Figura 8. Sistema montado para secagem de solvente.

4.2.2. Preparação do Ânion Radical Naftaleno (ARN)

Para a síntese do ânion radical, usou-se novamente o sistema da Figura 8, com algumas adaptações, substituindo o frasco coletor por um balão de três bocas

de 250 mL e fez-se passar um fluxo de nitrogênio de 1 L min^{-1} por todo o sistema, utilizando as bocas adjacentes como entrada e saída do fluxo, para tanto o tubo para sílica é retirado e o sistema é vedado. Além disso, foi colocado um agitador magnético sob o balão, conforme Figura 9.

Embora o nitrogênio usado fosse de alta pureza (White Martins 4.6 FID para cromatografia), o mesmo foi passado por $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc})}$ em um frasco Dreschel, para eliminar possíveis traços de água.

Dentro do balão de três bocas foram adicionados 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 mim de agitação, em seguida o balão foi revestido com papel alumínio e a solução deixada sobre agitação magnética por 3 horas.



Figura 9. Sistema montado para síntese do ânion radical naftaleno, utilizando como álcali o sódio.

Os procedimentos acima descritos foram repetidos para o dioxano, que foi previamente purificado em uma coluna cromatográfica com alumina ativada seguida da secagem com sódio metálico.

4.2.3. Análise do ARN por espectrometria ultravioleta-vísivel

Vedou-se a cubeta (sílica de 10 mm de caminho ótico, 3,0 mL de volume) com septo e com o auxílio de agulhas injetou-se nitrogênio. Em seguida, adicionou-se 3,0 mL de THF seco e borbulhou-se nitrogênio, para eliminar o oxigênio. Com esta amostra fez-se a leitura do branco. Com o auxílio de uma seringa foram injetados 100 µL de solução de ARN e obtida a leitura. Foram feitas diluições qualitativas.

4.2.4. Análise de ARN por ressonância magnética nuclear – RMN

Os espectros foram obtidos imediatamente. Vedando-se o tubo de RMN com um septo e com seringa e agulhas foram injetados o nitrogênio, o ARN e em seguida o solvente deuterado (acetona-d₆ ou DMSO-d₆).

4.2.5. Descloração de 1,2,4 Triclorobenzeno (TCB)

Para verificação da eficiência de descloração foi utilizada uma amostra comercial de 1,2,4-triclorobenzeno. Para análise foram usadas as amostras denominadas de TCB1 (reação de 0,5 mL de TCB com 0,5 mL de ARN) e TCB3 (reação de 0,5 mL de TCB com 1,0 mL de ARN) com agitação por 10 min, seguida

da neutralização do meio com 0,5 mL de HNO₃ 5% v/v e adição de 4 mL de água. A fase orgânica foi separada e, qualitativamente adicionou-se uma pequena quantidade desta em uma cubeta de quartzo com hexano e obtiveram-se os espectros.

Uma terceira amostra foi preparada a partir da diluição de 1,0 mL de TCB em 25 mL de Hexano, fornecendo uma solução 0,32 mol L⁻¹ (TCB4). Em seguida 0,5 mL da solução foram reagidos com 1,5 mL de ARN e agitada por 4 min. O processo foi repetido com agitação de 15 min. Em seguida o meio foi neutralizado com 0,5 mL de HNO₃ 5% v/v e adição de 4 mL de água. A fase orgânica foi isolada e seca com cloreto de cálcio.

Para a leitura dos espectros foi preparada uma amostra contendo 4,0 mL de hexano e 1,0 µL de TCB4.

A presença de cloreto na fase aquosa foi testada através da reação de precipitação com nitrato de prata.

Foram preparadas duas amostras de TCB de concentrações iguais a 1,28 x 10⁻³ e 1,5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. Para a leitura do branco, antes da reação de TCB com ARN usou-se somente hexano e após a reação utilizou-se uma solução de hexano e ARN (supostamente naftaleno e THF devido à decomposição).

4.2.6. Descloração de Organoclorados e extração de Íons cloretos.

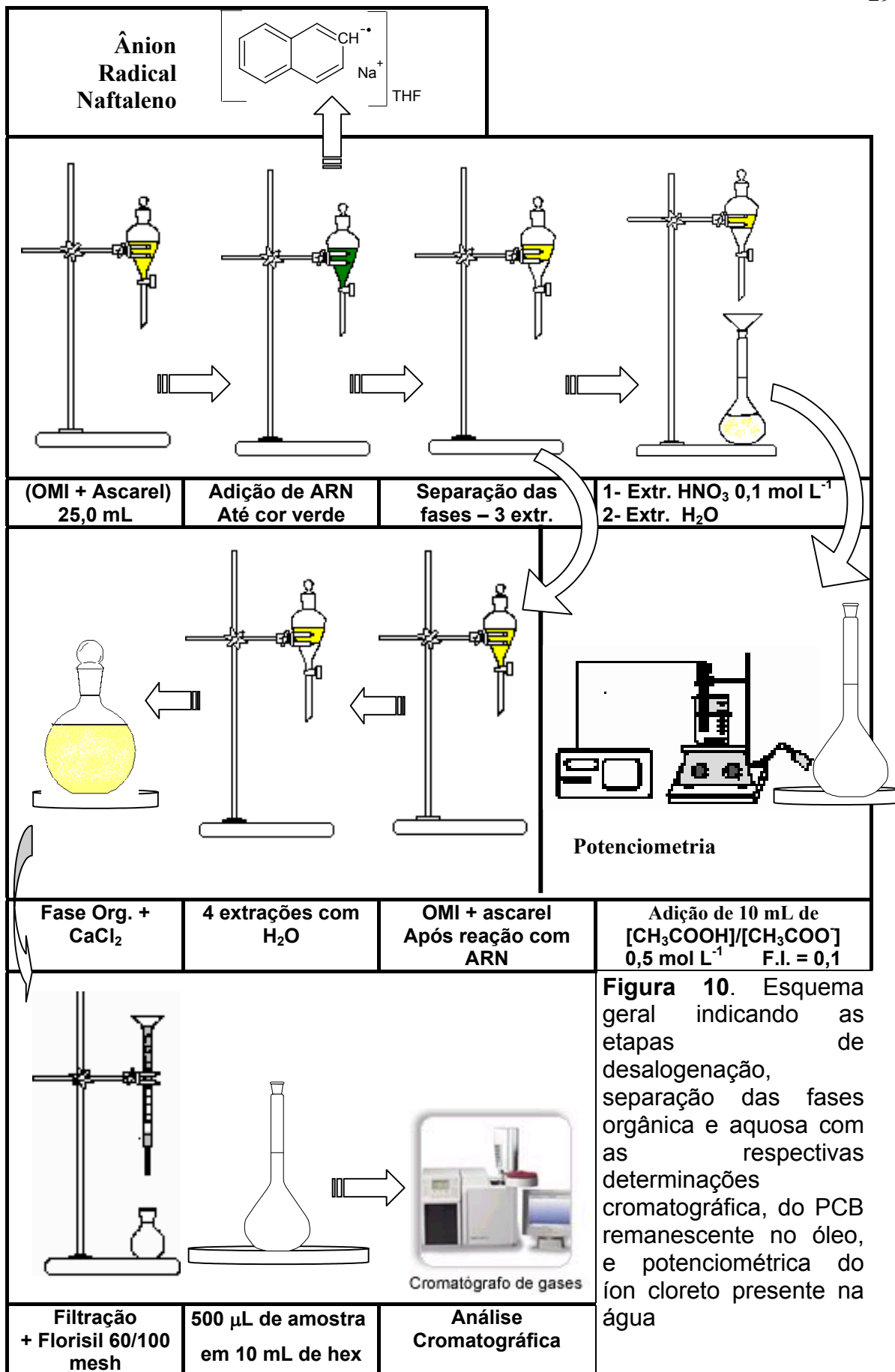
Determinação Potenciométrica

O procedimento experimental adotado para as análises levou em consideração a possibilidade de o ensaio ser realizado no campo de forma simples, podendo ser realizadas por pessoas com um treinamento específico. O

procedimento foi dividido em três etapas: a) desalogenação do ascarel contido na amostra; b) extração dos íons cloreto da fase orgânica e c) detecção potenciométrica dos íons cloreto livre, esquema da Figura 10.

Para os testes experimentais foram usadas amostras padrão de óleo mineral isolante de transformador contaminado por ascarel entre 0 – 200 ppm. A reação de desalogenação foi feita via ânion radical naftaleno (ARN). A reação foi realizada em um funil de separação, usando diferentes quantidades de amostra (25,0 a 50,0 mL), adicionando-se lentamente de 2,0 a 5,0 mL do ARN sob agitação durante 10 a 15 minutos. O volume de ARN adicionado e o tempo de agitação foram controlados visualmente observando a persistência da coloração verde do ARN indicando o fim da reação, ou seja, a desalogenação completa da amostra.^{38,39}

A separação dos íons cloreto da fase orgânica foi realizada através de três extrações aquosas, sendo a primeira em meio ácido (HNO_3 0,1 mol L⁻¹). Em seguida foram adicionados 10 mL de solução tampão (pH 4,5) e completado o volume para 50 mL em um balão volumétrico. Este foi utilizado em sua totalidade para as leituras no potenciômetro de íon seletivo, previamente calibrado com padrões de NaCl (3,55 – 35,5 – 355 mg L⁻¹). Deste modo o teor de cloreto na amostra foi fornecido em mg L⁻¹, diretamente no visor do aparelho, conforme Figura 11.⁴⁰



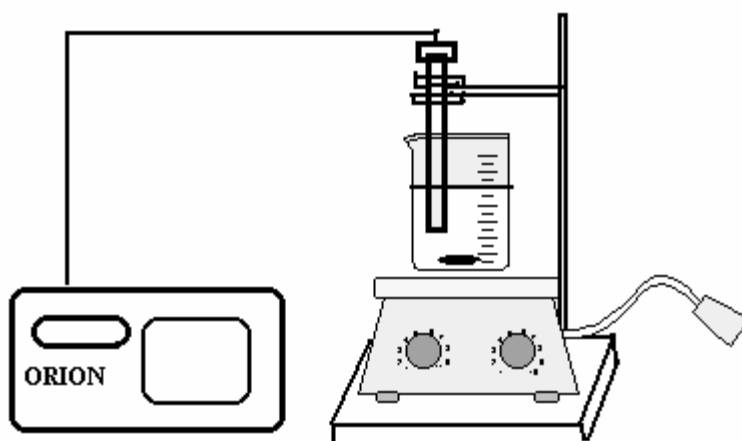


Figura 11: Esquema de análise de cloreto através do método potenciométrico.

4.2.7. Análise Cromatográfica

As análises cromatográficas foram realizadas inicialmente em amostras reais de PCB em OMI, antes e após a reação com ARN, bem como em OMI isento de contaminação, branco.

Foram percolados 6 mL de amostra, em coluna de florisil, para proceder a limpeza da mesma. Em seguida 500 μL foram diluídos em hexano em um balão volumétrico de 10 mL. Foram injetados 1,4 μL de amostra (Figura 10). ($T_{\text{injetor}} = 240^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{deterctor}} = 340^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{coluna}} = 140^{\circ}\text{C}$ (3'min) e $10^{\circ}\text{C}/\text{mim}$ 280°C ; $V_{\text{injetor}} = 1,4 \mu\text{L}$; $H_2 = 1,9 \text{ kg cm}^{-2}$ e $N_2 = 30 \text{ mL mim}^{-1}$).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. *Preparação e Caracterização do Ânion Radical Naftaleno*

A reação do naftaleno com sódio metálico na presença de THF (Esquema 1) forneceu o ARN em excelente rendimento, aproximadamente 100%. A reação pode ser facilmente acompanhada pela mudança na coloração, pois consumo do sódio metálico e conseqüente formação do ânion, tornam solução verde escura, evidenciando, desta forma, a ocorrência de reação.

O sódio metálico e o naftaleno não reagem entre si espontaneamente e o sódio não é solúvel em THF, porém em contato com THF no meio reacional ocorre a formação de uma coloração verde intensa, inicialmente na superfície do sódio metálico, que rapidamente se estende por todo o meio reacional, indicando o início da reação. A reação se completa em aproximadamente três horas, com a redução total do sódio metálico sob agitação e ausência de luz em atmosfera inerte.

O ARN preparado, conforme descrito no item 4.2.2, foi caracterizado através de espectroscopia de UV-Vis, considerando que o ânion formado possui coloração verde sendo possível, desta forma, observar as mudanças na estrutura química do naftaleno. Pode-se também observar o efeito eletrônico causado pelo elétron desemparelhado na estrutura do naftaleno pela ressonância magnética nuclear.

Na Figura 12, são apresentados os espectros de UV-vis do ARN e naftaleno em THF, onde se pode perceber que o ARN apresenta um deslocamento no comprimento de onda em relação as bandas etilênicas e benzenóides do naftaleno (produto da degradação do ânion) e a presença da banda em 550 nm correspondente à cor verde da espécie.

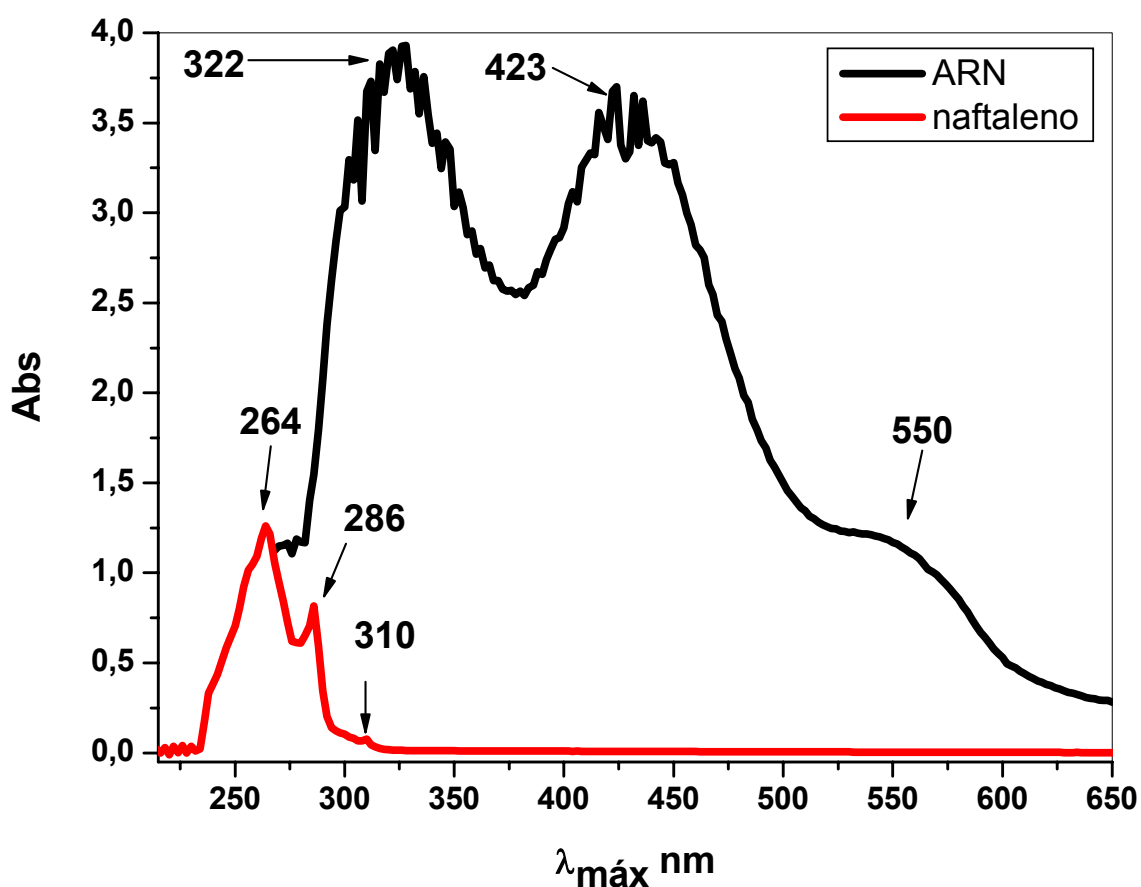


Figura 12. Espectro de UV-Vis, processo de degradação espontânea do ânion radical napatleno a naftaleno.

O espectro de UV-vis da Figura 13 mostra a mudança das bandas devido à variação da coloração do ânion com a variação da concentração. Para concentrações maiores a banda que corresponde ao verde, em 550 nm, não é definida, pois como pode ser visto na Figura 12, as bandas etilênicas (E_1 e E_2) do naftaleno possuem absorvidades molares elevadas (Tabela 6) sendo visíveis mesmo a baixas concentrações, devido a este fato o sinal apresenta uma absorbância alta, no início sendo superior a 1,0 com isso apenas a banda em 754 nm é perceptível. Com diluições sucessivas é possível observar a banda em 550 nm, porém desaparece o pico em 754 nm.

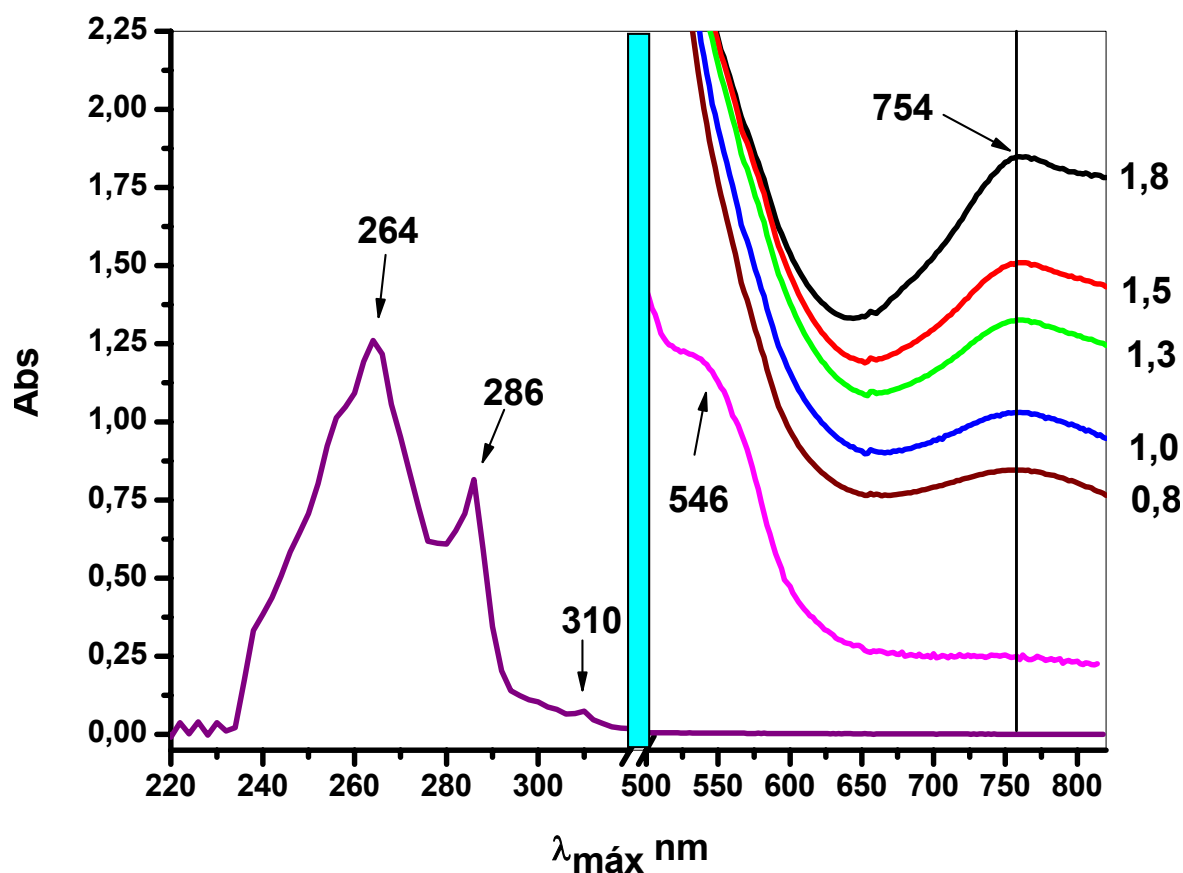


Figura 13. Espectros de UV-vís do ARN e naftaleno, dependência das bandas com a concentração.

Segundo Donald et al.,²¹ a introdução do elétron desemparelhado não causaria grandes mudanças nos níveis de energia do hidrocarboneto, sendo que o elétron deve ocupar o primeiro orbital livre do naftaleno, o esquema pode ser descrito como mostrado na Figura 14, isto causaria apenas um pequeno deslocamento nas bandas do naftaleno (Tabela 6), que pode ser confirmado através do gráfico da Figura 12. Nota-se que a absorvância neste caso não obedece a Lei de Lambert Beer, pois a absorvância é superior a 1,0, mas serve como verificação do deslocamento das bandas do naftaleno (322 nm e 423 nm), além de mostrar a banda em 550 nm correspondente à cor verde.

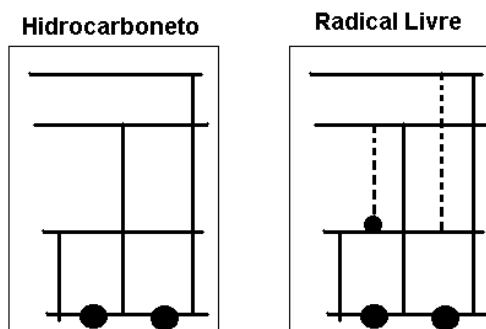


Figura 14. Diagrama de representação dos níveis de energia no hidrocarboneto e seu íon radical correspondente.

Tabela 6. Descrição das bandas de espectroscopia de ultravioleta do naftaleno.

Banda E ₁	Banda E ₂	Banda B
λ_{\max}	λ_{\max}	λ_{\max}
ϵ_{\max}	ϵ_{\max}	ϵ_{\max}
264	286	312
133000	9300	289

Bandas E são bandas etilênicas; Bandas B são bandas benzenóides.

As duas bandas descritas para o ARN (754 e 550 nm) possuem absorvidade molares superior a $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, que são correspondentes a bandas de transferência de carga, onde o elétron é movido entre os orbitais que são predominantemente ligantes em caráter e orbitais que são predominantemente metálicos em caráter e classificada como transição de transferência de carga ligante metal (TCLM) ou quando a migração ocorre na direção oposta, transferência de carga metal ligante (TCML).

TCML são geralmente observadas em complexos com ligantes que possuem orbitais π^* semi-preenchidos, como no caso de ligantes aromáticos.⁴¹

Segundo Bock et al.,⁴² quando o solvente é diglime ocorre a formação de um complexo hexacoordenados com o cátion sódio $[\text{Na}^+\text{O}_6]$, Figura 15. Considerando o mesmo complexo para THF, o solvente pode ser um importante indicativo na

mudança das bandas, já que em amostras muito diluídas a transição metal-ligante, correspondente a banda em 754 nm, pode ser suprimida devido a alta solvatação do cátion.

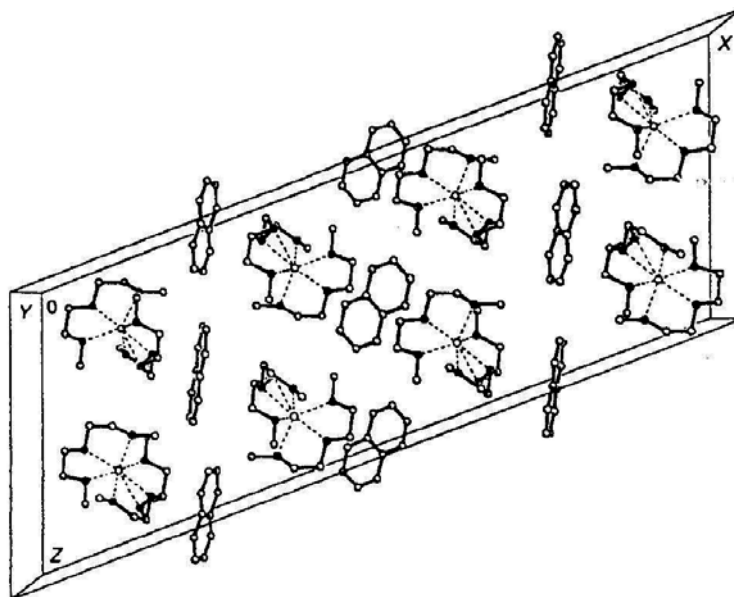


Figura 15. Estrutura do cristal de ARN com bis-diglime.

A Figura 16 mostra o espectro de RMN ^1H do ARN em acetona- d_6 . Este apresenta os dois picos característicos dos hidrogênios α e β do naftaleno provenientes da degradação, em 8,0 e 7,6 ppm, respectivamente. Os dois picos em 7,2 e 6,2 ppm devem estar relacionados com os hidrogênios α e β do ânion radical naftaleno. Supondo que o elétron adicional do ânion pode causar um efeito de blindagem e esse efeito é mais evidenciado nos hidrogênios β , pois os mesmos sofrem o efeito de anisotropia do anel. Com a adição do solvente acetona- d_6 houve mudança de coloração do meio, de verde intenso para amarelo claro, mostrando indícios da decomposição do ânion, seja pela presença de água ou por reação do ânion com o hidrogênio α da acetona.

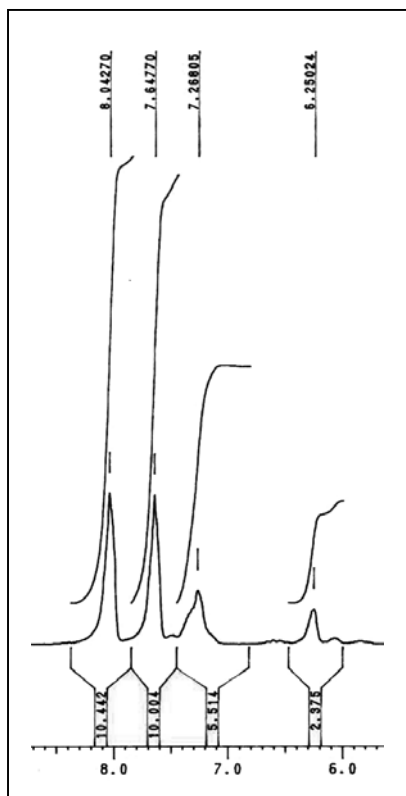


Figura 16. Espectro de NMR ^1H do ânion radical naftaleno (acetona- d_6 , 200 MHz).

O espectro da Figura 17a mostra o espectro de RMN ^1H para o ARN recém preparado, apresentando apenas um pico em 7,11 ppm. A Figura 17b mostra o espectro realizado após uma semana, onde aparecem dois picos correspondentes aos hidrogênios α e β do naftaleno, referentes à degradação.

A Figura 18 mostra o espectro do ARN. A resolução do espectro foi aumentada, possibilitando a distinção dos dois sinais em 7,08 e 7,01 ppm, mas ainda podendo ser notado a sobreposição visto que a diferença é de apenas 0,07 ppm.

O ARN é bastante sensível à luz e umidade, assim os testes realizados com amostras armazenadas a baixas temperaturas e na ausência de luz durante seis meses não apresentaram degradação como pode ser observado no espectro da Figura 19.

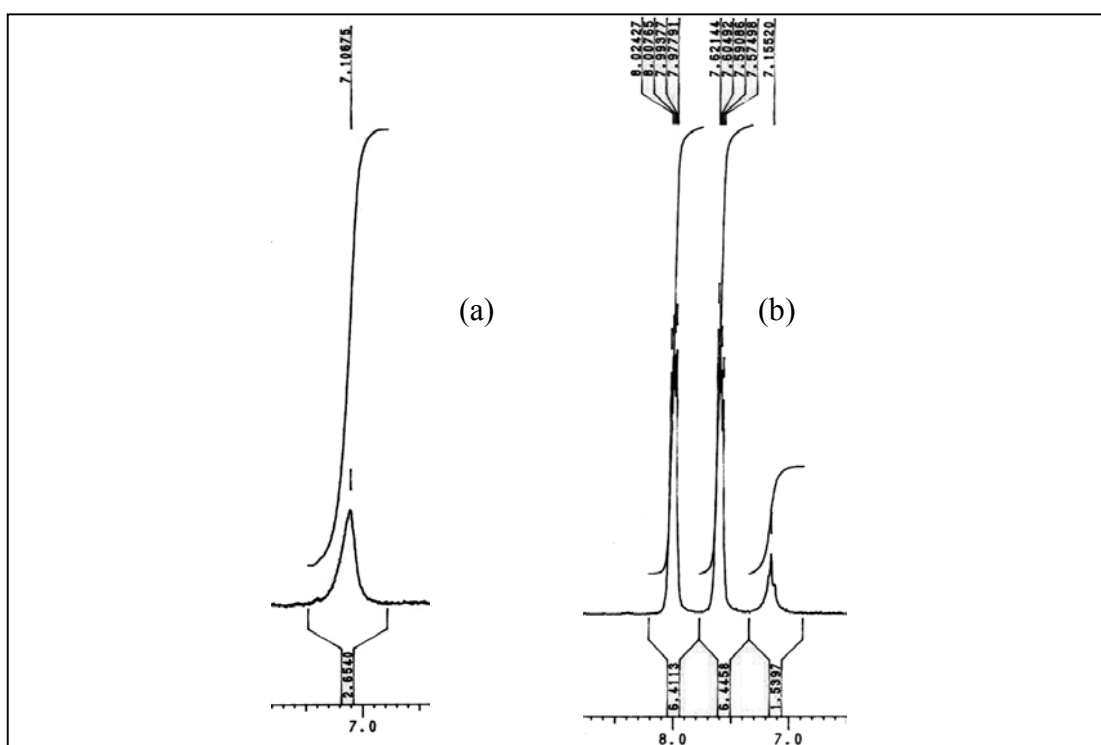
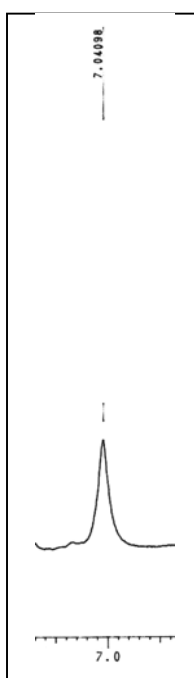
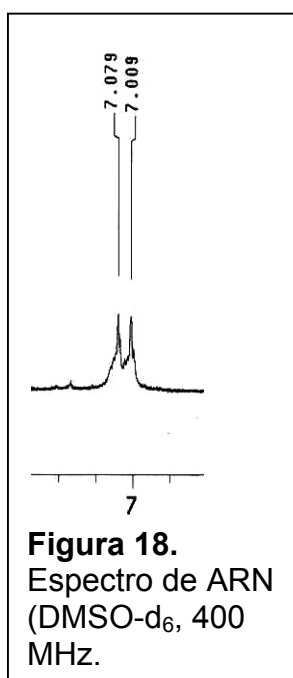


Figura 17. Espectros de RMN ^1H do ânion radical naftaleno (DMSO-d_6 , 400 MHz) (a) recém preparado e (b) degradação após uma semana.



A técnica de análise básica para caracterização de ânions radicalares é através de ressonância paramagnética de elétron, onde a energia do magneto é muito menor que em RMN, já que o momento magnético de um elétron é muito maior que o do hidrogênio. Desta forma, análise de RMN para ânions radicalares pode ser uma ferramenta alternativa para caracterização dos mesmos.

No espectro da Figura 17a esperava-se a presença de dois picos para o ânion naftaleno, porém no ânion a ressonância pode ser de duas maneiras, na forma de pares de elétrons e homolíticamente, como visto no Esquema 1. A partir da Figura 16 pode-se observar que a acetona reage com o ânion, comprovado pela presença dos picos do naftaleno em 8,04 e 7,65 ppm. A utilização de DMSO- d_6 como solvente causou o desaparecimento do pico em 6,25. Sabe-se que DMSO não é bom agente solvatante de ânions, mas considerando que o sódio, que está hexacoordenado ao THF, encontra-se paralelo ao naftaleno, em movimento de transição entre os dois anéis aromáticos o DMSO pode-se intercalar entre as posições de ligação do THF exercendo uma certa estabilização ao movimento de ressonância dos anéis aromáticos. Sendo assim, os hidrogênios α e β do ARN são muito próximo, desta forma, não podem ser distinguidos no espectro, apenas observa-se um alargamento do pico. A partir destes espectros pode-se observar que a ressonância no ânion é bem efetiva e deslocalizada por toda a estrutura, não sendo possível distinguir entre os hidrogênios α e β .

Conforme descrito anteriormente, o ARN é bastante instável a temperatura ambiente e na presença de luz conforme mostrado na Figura 17, no entanto, é bastante estável (> seis meses), quando o mesmo é armazenado a baixas temperatura -10 °C e ausência de luz, fato evidenciado através do espectro Figura

19, onde se observa que após um semestre de 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 3,67 e 1,62 ppm e o pico em 2,60 ppm aproximadamente referente ao DMSO-d₆. 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. Os espectros referentes aos espectros de RMN ¹H encontram-se em anexo de A a F.

A escolha do solvente é de grande importância para a síntese de ânions radicalares, que com algumas exceções, se caracterizam por sua alta instabilidade, gerada pela presença do elétron desemparelhado. Este fato está diretamente associado com a sua alta reatividade frente a água, oxigênio e dióxido de carbono, portanto a síntese requer certos cuidados, como ambiente totalmente inerte e seco.

Um importante passo na síntese foi a secagem do solvente, THF, pois o mesmo atua como solvente estabilizante do ânion radicalar. O sistema da figura 9 mostrou-se muito eficiente, com eliminação de 99,9% da água.

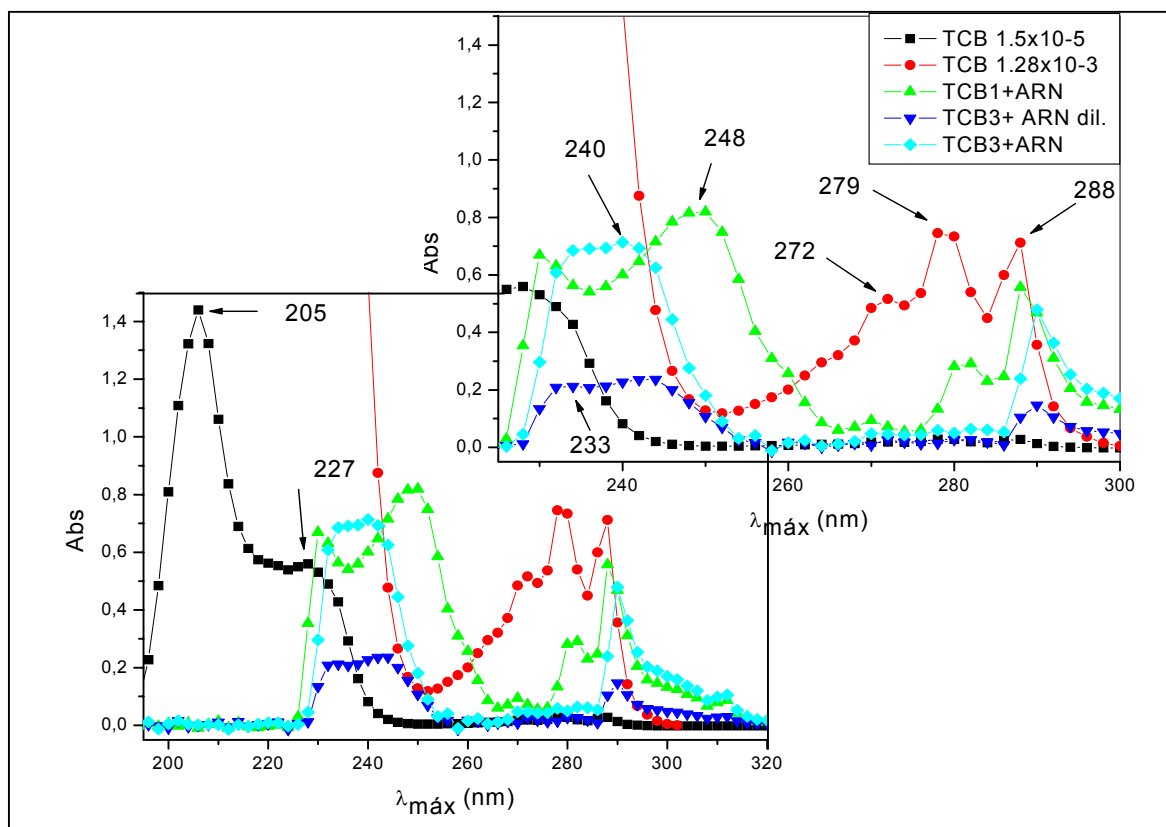
Dioxano também foi utilizado como solvente para a síntese, como tentativa de um solvente alternativo, já que os solventes mais indicados como 1,2 dimetoxietano (DME) e diglimes são de alto custo e tendo que ser importados. Os resultados obtidos não foram satisfatórios e mesmo após três dias de agitação a taxa de conversão ainda era baixa, visto a permanência de pedaços de sódio remanescentes na solução. O fato pode ser explicado através da constante dielétrica do mesmo, segundo a literatura,²⁸ o fator constante dielétrica na Lei de Coulomb, 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 este valor é de 4 kcal

mol^{-1} . A constante dielétrica do THF é mais próxima a do DME, evidenciando a reação em dioxano ser muito mais lenta que em THF. Para dioxano não foram realizados testes de caracterização específicos, sendo apenas visual, pois o ânion formado também apresenta coloração verde escuro.

5.2. Descloração de 1,2,4 Triclorobenzeno (TCB)

A Figura 20 mostra o espectro do 1,2,4-TCB em hexano para diferentes concentrações. A presença das bandas dos isômeros triclorados, com $\lambda_{\text{máx}} = 272, 279, 288 \text{ nm}$, são mostrados em vermelho. Após a reação com ARN, foi possível observar a diminuição dessas bandas e o surgimento das bandas em 248, 240 e 233 nm. A Figura 21 mostra o espectro da amostra TCB4 após a reação com ARN em diferentes tempos e em comparação com a amostra de TCB antes da reação.

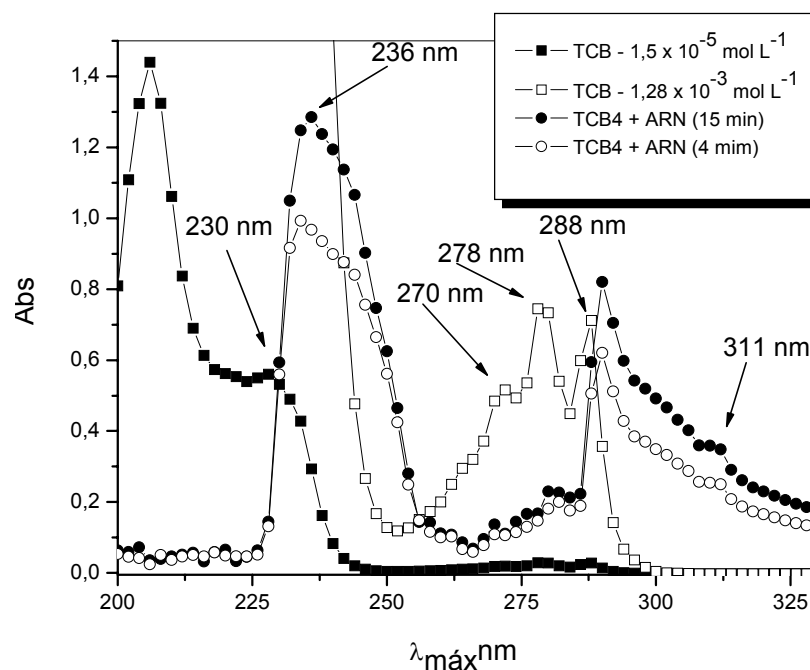
Através do espectro da Figura 21 pode-se notar que a reação ocorre em apenas 4 minutos a reação, pois observa-se que na região de comprimento de onda referente ao triclorobenzeno (270 a 290 nm) os valores de absorbância não variam. O teste com nitrato de prata confirmou a presença de cloreto nas duas amostras em quantidades consideráveis, o mesmo não foi quantificado.



TCB1 – reação de 0,5 mL de TCB com 0,5 mL de ARN.

TCB3 – reação de 0,5 mL de TCB com 1,0 mL de ARN.

Figura 20. Espectros qualitativos de TCB em hexano e TCB reagido com ARN.



TCB4 – reação de 0,5 mL de TCB com 1,5 mL de ARN.

Figura 21. Espectros quantitativos de TCB em hexano e TCB reagido com ARN.

Conforme mostrado na Tabela 7, pode-se destacar que não há a presença de compostos mono (204 e 256 nm) e diclorados. Considerando que entre 230 a 250 nm não aparece uma banda bem definida, pois há uma superposição das duas bandas referentes ao benzeno e bifenilas, como produto da reação de descloração, pois as bifenilas absorvem em 244 nm ($\pi \rightarrow \pi^*$) e benzeno em 255 (banda B).

O 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) pode ser usado como solução de controle, para verificar a validade do ARN bem como a eficiência do processo de descloração. A amostra comercial de TCB utilizada neste trabalho não era pura e através de análise de CG-EM, pode-se detectar a presença de dicloro e tetracloro, além de outros isômeros triclorados e provavelmente triclorotolueno, anexo G a K.

Tabela 7. Comprimento de onda de alguns organoclorados e aromáticos.⁴³

Composto	λ_1 nm	λ_2 nm	λ_3 nm	λ_4 nm	λ_5 nm
1,2-dicloro	250	256	263	270	277
1,3-dicloro	250	256	2636	270	278
1,4-dicloro	258	266	273	280	
1,2,3-tricloro	265	273	280		
1,2,4-tricloro	270	278	287		
1,3,5-tricloro	266	273	281		
1,2,3,4-tetracloro	274	280	291		
1,2,3,4-tetracloro	274	281	291		
1,2,4,5-tetracloro	276	285	294		
benzeno	180	200	255		
bifenila	255				

Para a amostra de TCB comercial, foi utilizado como branco apenas o hexano, sendo suficiente para poder se obter um espectro desejado. Após a reação com ARN é necessário fazer um branco com uma solução de hexano e ARN, já que o naftaleno produto da degradação do ânion possui absorvância nas mesmas regiões (Figura 13), sendo possível que o resíduo da banda em 288 e 310 nm seja devido ao naftaleno, já que está em uma concentração alta em relação ao TCB.

Os testes preliminares de TCB com ARN fornecem um bom indicativo para o futuro desenvolvimento de técnica para análise de parâmetros físico-químicos como estudos cinéticos e ainda identificação mais exata dos produtos formados.

5.3. *Análise Potenciométrica*

As amostras de óleo OMI contaminadas com PCB entre 0 a 200 ppm, não sofreram tratamento prévio, com o objetivo de simular análises de campo.

Conforme descrito na parte experimental (Figura 10), a análise da contaminação do OMI foi dividida em três etapas:

a) Processo de desalogenação, ou mais especificamente, descloração para o caso de PCBs. Os resultados mostram que a desalogenação do Ascarel (PCB) em amostras de óleo mineral via reação ARN é rápida, levando entre 10 a 15 min e é de fácil acompanhamento visual em função da mudança de coloração do meio. O ARN possui coloração verde e a permanência da coloração no meio reacional indica excesso de ARN, portanto término da reação (Figura 10). A quantidade de ARN (em mols) empregado na reação varia de acordo com a concentração de Ascarel na amostra e da quantidade de água na amostra de OMI;

b) Processo de extração dos íons cloretos da fase orgânica (OMI + produtos da desalogenação) envolve separações líquido-líquido utilizando três (3) extrações aquosas, sendo que a primeira era composta de uma solução ácida (HNO_3 0,1 mol L^{-1}) para proceder a neutralização do meio;

c) Litura direta das amostras no aparelho, previamente calibrado com padrões de NaCl, Figura 11.

A Tabela 8 apresenta os resultados comparativos da quantificação de Ascarel em amostras de OMI, empregando a metodologia proposta e a metodologia oficial (método IEC 61619).⁴³

Tabela 8. Resultados comparativos de quantificação de ascarel em amostras de óleo isolante contaminadas, empregando a metodologia proposta (potenciometria) e a metodologia oficial (método IEC 61619).⁴³

Amostras de OMI ^a	Método IEC 61619 (ppm) ^a	Potenciometria Cl ⁻ (ppm) ^b	1242 (ppm) ^c	1254 (ppm) ^c	1260 (ppm) ^c	Média (ppm) ^d	Resultado Aceito ⁴⁴
A	8,5	6,8 ± 0,0	16,4	12,6	11,3	13,3 ± 1,9	sim
B	10,0	8,4 ± 0,7	19,9	15,5	13,9	16,4 ± 2,3	sim
C	25,0	21,9 ± 2,6	52,1	40,6	36,5	43,1 ± 8,1	sim
D	25,0	20,2 ± 1,3	48,1	37,4	33,7	39,7 ± 7,5	sim
E	59,0	25,4 ± 1,0	60,5	47,0	42,3	49,9 ± 9,4	sim
F	110,0	76,7 ± 0,0	170,6	132,7	137,8	137,8 ± 25,6	sim
G	150,0	74,9 ± 0,0	178,3	138,7	124,8	147,3 ± 27,8	sim
H	170,0	116 ± 1,6	276,2	214,8	193,3	228,1 ± 43,0	sim
I	170,0	111,8 ± 12,4	266,2	207,0	186,3	219,9 ± 41,4	sim
J	Isenta	2,4 ± 0,8	5,7	4,4	4,0	4,7 ± 0,9	sim
K	isenta	1,8 ± 0,4	4,3	3,3	3,0	3,5 ± 0,7	sim
L	Isenta	15,1 ± 0,5	36,0	28,0	25,2	29,7 ± 4,2	não
M	1,0	14,2 ± 2,3	32,9	26,4	23,7	28,0 ± 3,9	não
N	2,5	23,8 ± 3,7	56,5	44,0	39,6	46,7 ± 6,6	não

^a Amostras de OMI padronizadas através de cromatografia gasosa em mg L⁻¹.

^b Total de íons cloreto após a reação de desalogenação.

^c Conversão do total de íons cloretos para ascarel considerando os aroclor 1242 (42% de cloro), 1254 (54% de cloro) e 1260 (60% de cloro).

^d Média entre os três tipos de aroclor 1242, 1254 e 1260.

⁴⁴ Resultado baseado no método EPA 9078.

Segundo alguns autores,^{31,32} as reações de ARN com haletos de arila como PCBs e DDT são caracterizadas por rapidez e eficiência fornecendo resultados quantitativos mesmo a temperatura ambiente. Processos semelhantes são descritos por Parker e Brunelle.

Segundo Stevenson et al.,¹⁹ ARN reage com água produzindo íons OH⁻ e gás hidrogênio segundo a reação



sendo então, o ARN extremamente sensível a água do meio reacional produzindo íons OH⁻ por degradação, disto todo o excesso de ARN é degradado, quando da adição de água, no processo de extração dos íons. Desta forma, é importante a neutralização da fase aquosa, pois os íons OH⁻ interferem nas leituras potenciométricas, evidenciado principalmente em amostras com baixa atividade de cloreto (< 10⁻⁴). Em outros casos o valor de pH de análise pode variar de 0 – 14, sendo que o intervalo de 2 – 4,5 é onde se obtém melhores respostas, pois neste pH o potencial do eletrodo é o mais estável. Na presença de quantidades iguais de íons Cl⁻ e OH⁻ pode-se obter erros de até 0,5% na determinação de cloreto. Outros íons tais como: Br⁻; I⁻; CN⁻; S²⁻ e NH₃⁴⁰ também interferem na leitura.

Os eletrodos íon seletivos respondem a “atividade iônica” que é relacionada através da equação

$$a_x = \gamma_x [X] \quad (7)$$

onde γ_x é o coeficiente de atividade do soluto X e o colchetes indica a concentração molar do soluto que é considerada a concentração analítica, mas não a concentração efetiva, para tal pode-se adicionar um eletrólito com excesso suficiente para que se obtenha uma dependência da atividade em relação a concentração do

eletrólito. Para o ajuste da força iônica, nas análises de cloreto geralmente se usa uma solução de nitrato de sódio (NaNO_3) 5 mol L^{-1} .

Devido a necessidade de se ajustar o pH, no caso da análise de PCB com ARN, a força iônica foi ajustada através da adição de 10 mL de tampão acetato $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5). Considerando apenas a concentração do íon acetato a quantidade adicionada foi suficiente para manter a força iônica próxima a 0,1, que garante uma concentração de aproximadamente 10 vezes maior que a concentração do padrão de cloreto 355 mg L^{-1} . Esta operação proporcionou o ajuste adequado para força iônica.

Para melhor entendimento, cabe fazer uma distinção entre as metodologias: o método cromatográfico, através de padrões certificados, permite uma distinção entre os três principais tipos de Ascarel (1242, 1254, 1260 - que correspondem a 42, 54 e 60% de cloro, respectivamente), além da exclusão de picos que eluem antes de 15 min, provenientes de moléculas organocloradas de menor peso molecular que as bifenilas, como clorobenzenos (mono, di, tri e etc).

Já a potenciometria de ISEs de cloreto é uma metodologia específica e o resultado obtido considera a descloração de todas as espécies organocloradas existentes na amostra de óleo isolante, no caso Ascarel e triclorobenzeno e qualquer outra espécie que por ventura esteja presente na amostra, sem especificar a origem e porcentagem de átomos de cloro na molécula.

Sendo a cromatografia gasosa, com detector de captura de elétrons (DCE), a metodologia oficial para análise de Ascarel, é necessário transformar o total de cloreto analisado por potenciometria em Ascarel, para que seja possível comparar as duas metodologias, pois como já mencionado a potenciometria não distingue entre os tipos de Ascarel apenas quantifica os íons cloretos da amostra.

Como as amostras de OMI utilizadas no Brasil são basicamente contaminadas por Aroclor 1242, 1254 e 1260, pode-se através de uma regra de três simples (Esquema 3), transformar o total de cloreto, obtido por potenciometria, nos três tipos de Aroclor. Por exemplo, um total de cloreto de 50 mg L^{-1} corresponde a aproximadamente $120,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 1242, $93,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 1254 e $83,0 \text{ mg L}^{-1}$ de 1260, na média $98,7 \pm 19,1$.

1242	1254	1260	
50 ----- 42 %	50 ----- 54 %	50 ----- 60 %	Média
X -----100%	X -----100%	X -----100%	$98,7 \pm 19,1 \text{ mg L}^{-1}$
$X \cong 120,0 \text{ mg L}^{-1}$	$X \cong 93,0 \text{ mg L}^{-1}$	$X \cong 83,0 \text{ mg L}^{-1}$	

Esquema 3. Exemplo do cálculo para transformação de mg L^{-1} de íon cloreto para os três principais tipos de aroclors comercializados no Brasil.

Outra maneira seria utilizar apenas a média em porcentagem dos Aroclors, 52%, onde se obtém o valor de $96,1 \text{ mg L}^{-1}$, ou seja, uma boa aproximação seria multiplicar o valor obtido pela potenciometria por dois.

Estas aproximações proporcionam bons resultados para efeito de comparação entre as metodologias, apesar de a cromatografia excluir o triclorobenzeno e seus isômeros da análise, este fato justifica a detecção de íons cloreto por potenciometria nas amostras J e K (Tabela 8), supostamente isentas de ascarel, além de apresentar teores mais elevados de Cl^- para as demais amostras.

Os resultados obtidos demonstram que o método de desalogenação via ARN e a determinação de íons cloreto por potenciometria é adequada para indicar, com segurança, o grau de contaminação das amostras dentro da faixa de $\pm 50 \text{ ppm}$, os quais estão em concordância com a norma técnica vigente, NBR 8371/946.⁷ O método apresenta-se como uma metodologia simples de baixo custo, (Kits similares

importados apresentam custos elevados)²⁵ podendo ser empregada em análises de campo, pois todas as etapas propostas para o ensaio são de fácil operação.

5.4. Análise Cromatográfica

Para verificar a efetividade do processo de descloração utilizou-se a cromatografia, já que se trata da metodologia oficial para análise de Ascarel em OMI de transformadores.

Como dito anteriormente, a partir de padrões certificados pode-se determinar a concentração de Ascarel em amostras de OMI. A cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons (ECD) é uma técnica de alta especificidade para moléculas organocloradas.

A base do detector de ECD está no fato de que apenas moléculas que possuam capacidade de absorver ou capturar elétrons respondem ao detector, com isso, espera-se que após a desalogenação, nenhum sinal seja detectado.

Na Figura 22 pode-se observar o cromatograma de uma amostra, identificada como Rivelino (amostra F da Tabela 8), que possui uma contaminação na ordem de 110 ppm de aroclor 1242, antes da reação com ARN (em azul) e após a reação (em vermelho).

Como se pode perceber, o mesmo apresentava vários sinais após a reação (Tabela 8), o que não era esperado, já que para as amostras puras de Hexano, Hexano +THF, hexano + THF + naftaleno e OMI novo (isento de Ascarel) (anexo L), não apresentava sinal no cromatograma. Portanto, uma amostra de OMI novo foi reagida com ARN, apresentando vários picos coincidentes com a amostra Rivelino após a reação (Figura 23). A intensidade dos picos não pode ser levada em

consideração, pois além das quantidades de ARN serem para cada amostra, para o branco considerou-se o volume fixo de 5,0 mL, já que este foi o volume máximo de ARN utilizado nas amostras de análise. Também deve-se levar em consideração que a composição dos óleos podem ser diferentes, pois se tratam de amostras com um determinado tempo de uso e a amostra de óleo novo, o qual ainda não sofreu nenhum processo de degradação e oxidação devido o funcionamento do transformador.

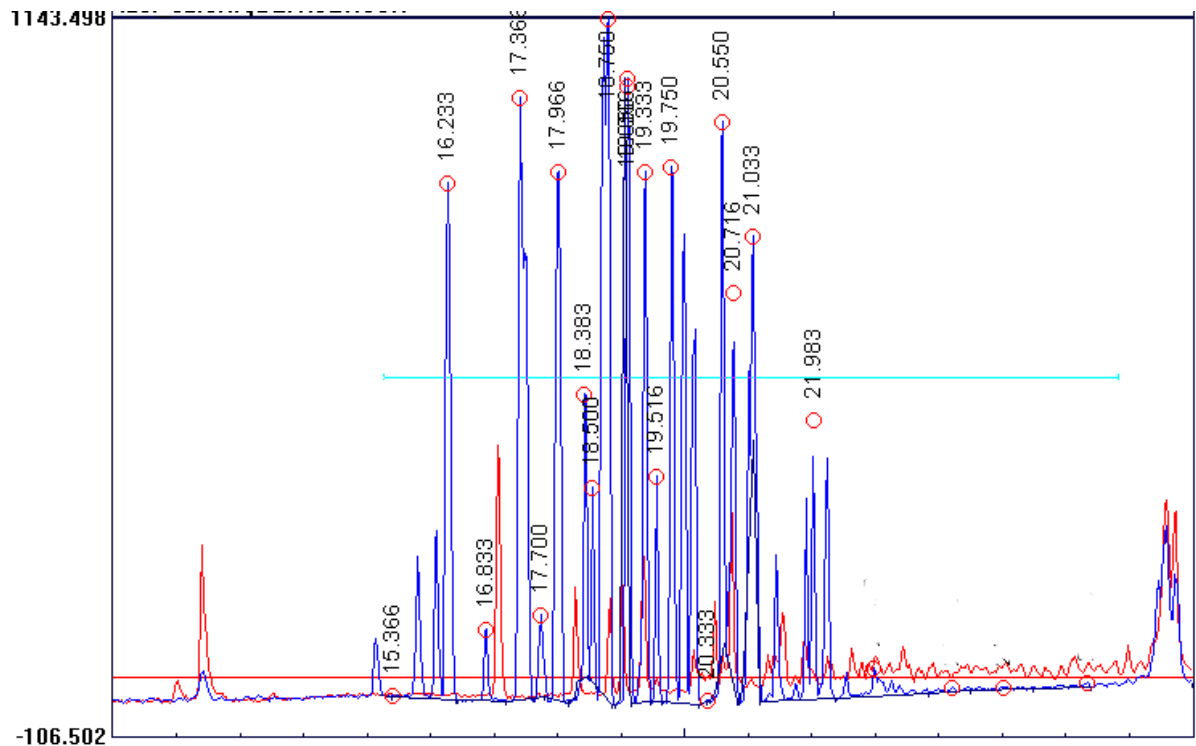


Figura 22. Sobreposição dos cromatogramas da amostra de OMI, denominada de Rivelino, antes (em azul) e após a reação com ARN (em vermelho)

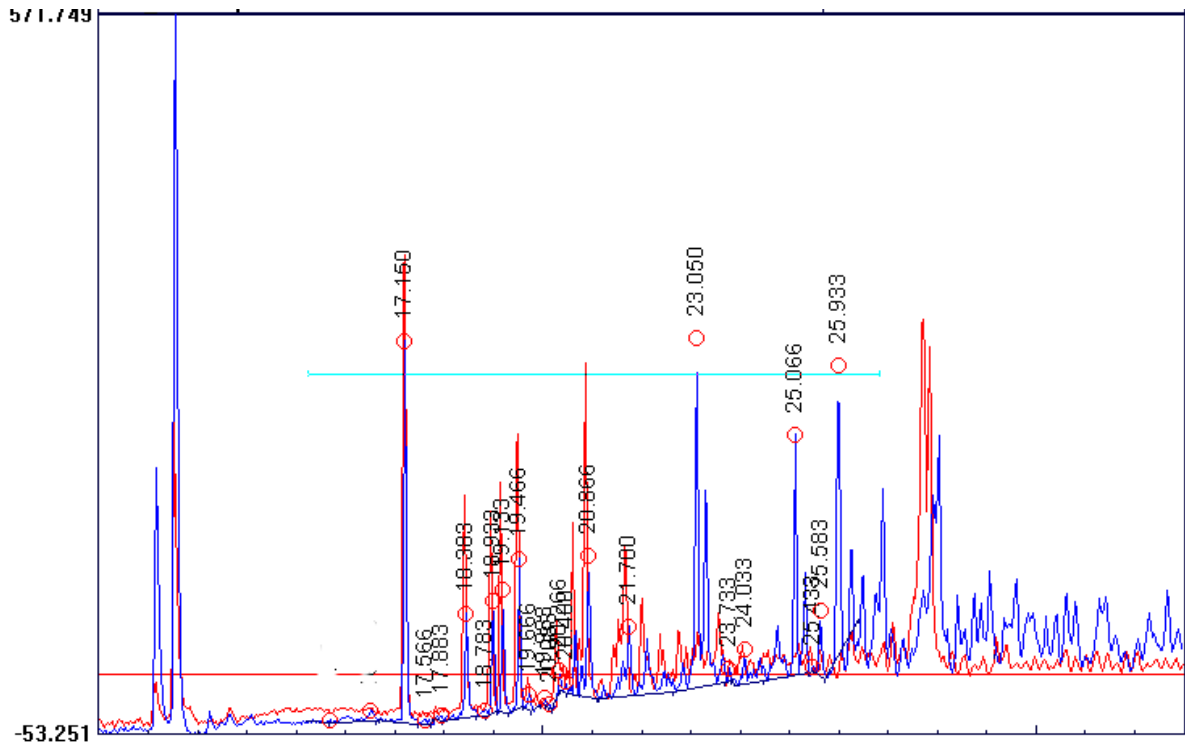


Figura 23. Sobreposição dos cromatogramas da amostra de OMI, denominada de Rivelino, após a reação com ARN (em vermelho) e da amostra branco composta de OMI novo reagido com ARN (em azul).

Outra amostra que pôde ser usada para comparação e comprovação do método foi a do transformador com número de série A87062 (G na Tabela 8). A amostra foi determinada como sendo um Ascarel do tipo Mix, ou seja, possui pelo menos dois dos três tipos de aroclor, com contaminação de aproximadamente 150 mg L^{-1} . Após a reação de descloração o resultado obtido pelo método potenciométrico foi de $147,3 \pm 27,8 \text{ mg L}^{-1}$. A partir dos cromatogramas da Figura 24 e 25 pode-se observar que o processo de descloração é efetivo e que os sinais obtidos após a descloração são possivelmente, em sua maioria, provenientes da reação do ARN com o próprio óleo mineral isolante ou mesmo produtos da descloração, já que os cromatogramas não são totalmente idênticos.

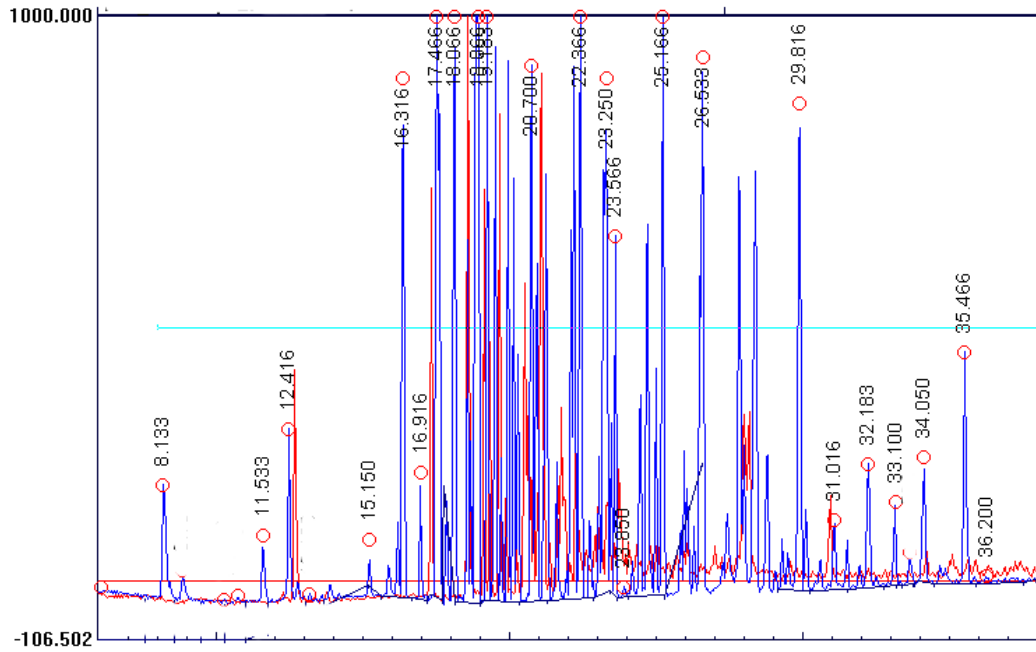


Figura 24. Sobreposição dos cromatogramas da amostra de OMI, denominada A87062, antes (em azul) e após a reação com ARN (em vermelho).

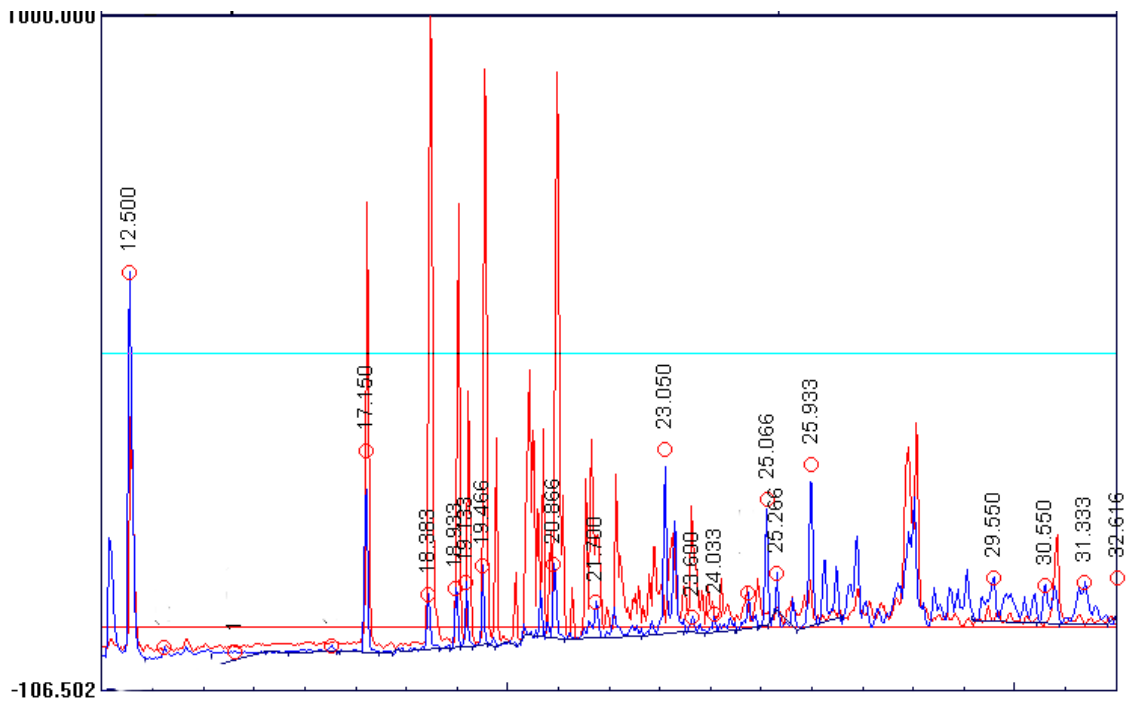


Figura 25. Sobreposição dos cromatogramas da amostra de OMI, denominada de A87062, após a reação com ARN (em vermelho) e da amostra branco composta de OMI novo reagido com ARN (em azul).

6. CONCLUSÃO

A preparação do ânion radical naftaleno, utilizando como álcali o sódio metálico, foi bem sucedida, obtendo-se, a temperatura ambiente, ótimas conversões superiores as da literatura.²⁰ A redução é completa após 3 horas de agitação.

O ânion radical, utilizando THF como solvente íon-solvatante, apresenta boa estabilidade em temperaturas inferiores à -10°C em ausência de luz e umidade, não apresentando decomposição após seis meses. Já a síntese com 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 significativa entre os hidrogênios α e β no ARN 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-Vís 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 e 754 nm.

A reação de desalogenação de haletos de arila com ânion radical naftaleno mostra-se eficaz fornecendo excelente resultado, demonstrando ser uma ferramenta poderosa também para a degradação de ascarel no processo de limpeza de óleos isolantes contaminados.

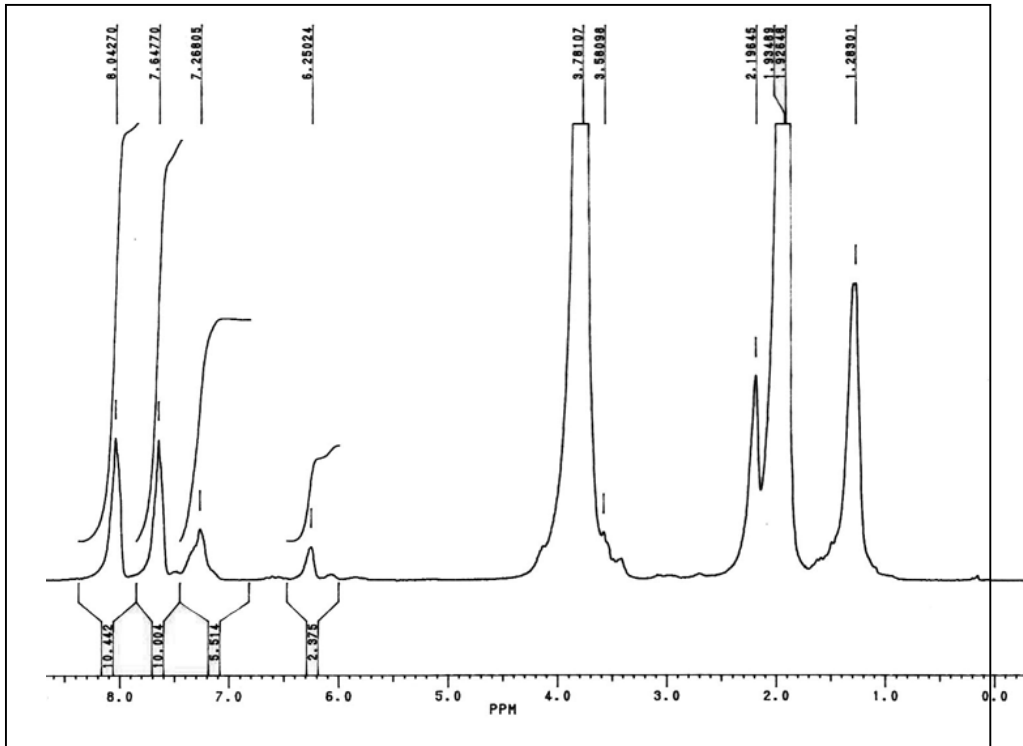
O método potenciométrico, empregado para a determinação de cloreto em amostras de óleo isolante (óleo de silicone), apresenta-se como uma metodologia simples de baixo custo, podendo ser empregada em análises de campo.

Todas as etapas propostas para o ensaio são de fácil operação podendo ser realizadas por pessoas com um treinamento específico.

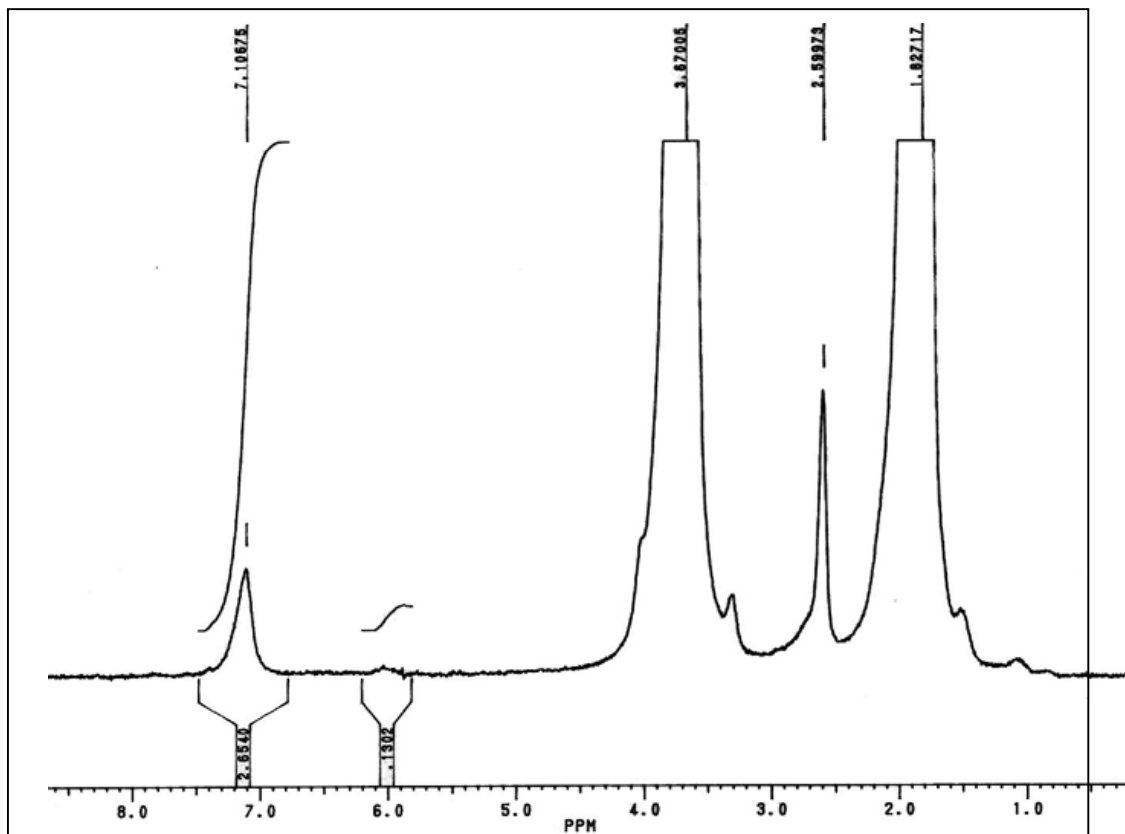
Os resultados demonstram que o método proposto é adequado para determinar faixas de contaminação de $\pm 50 \text{ mg L}^{-1}$, os quais estão em concordância com a norma técnica vigente, NBR 8371/946.

7. ANEXOS

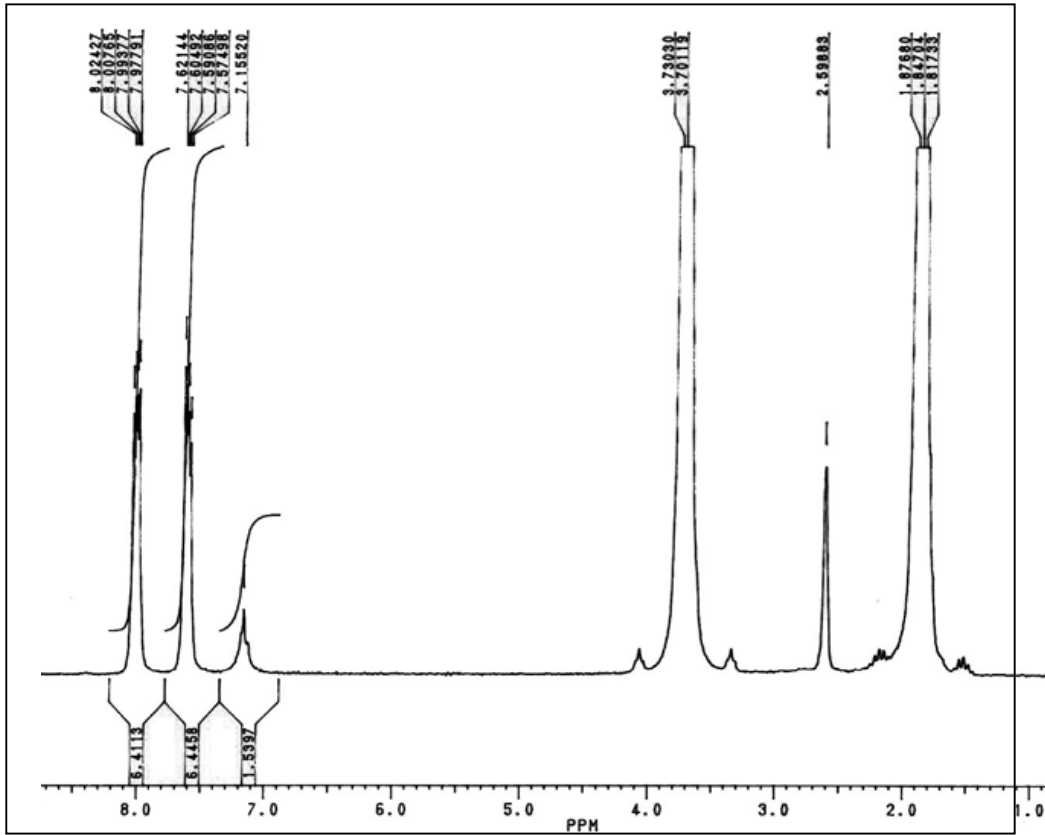
Anexo A. Espectro de RMN ^1H do ARN em Acetona- d_6 - 200MHz.



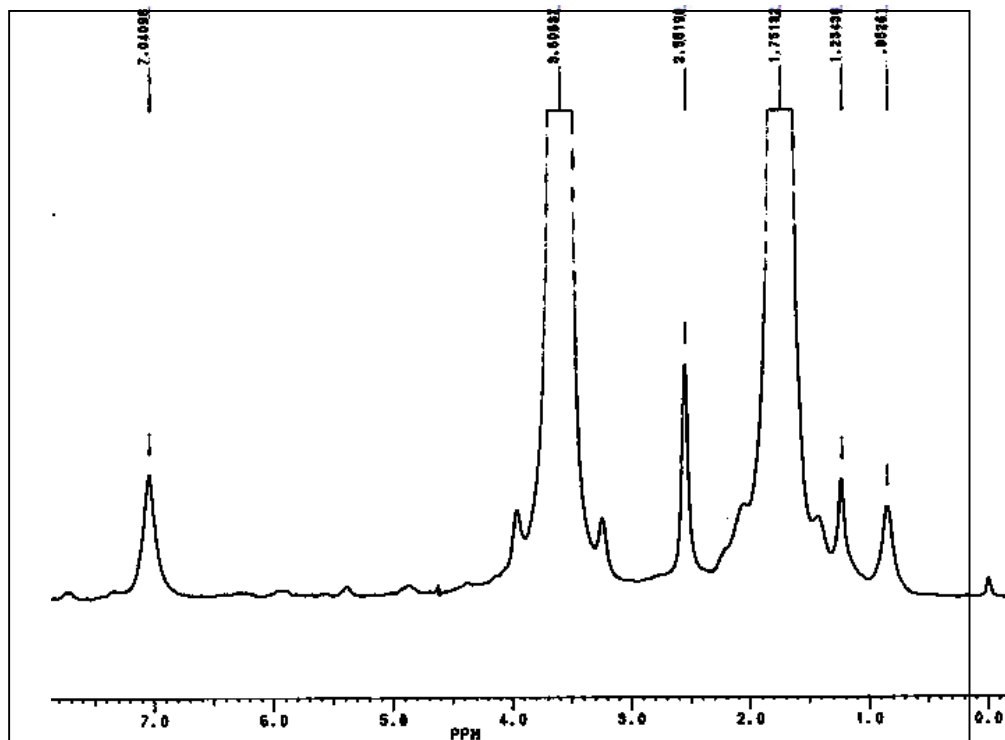
Anexo B. Espectro de RMN ^1H do ARN em DMSO- d_6 - 200MHz.



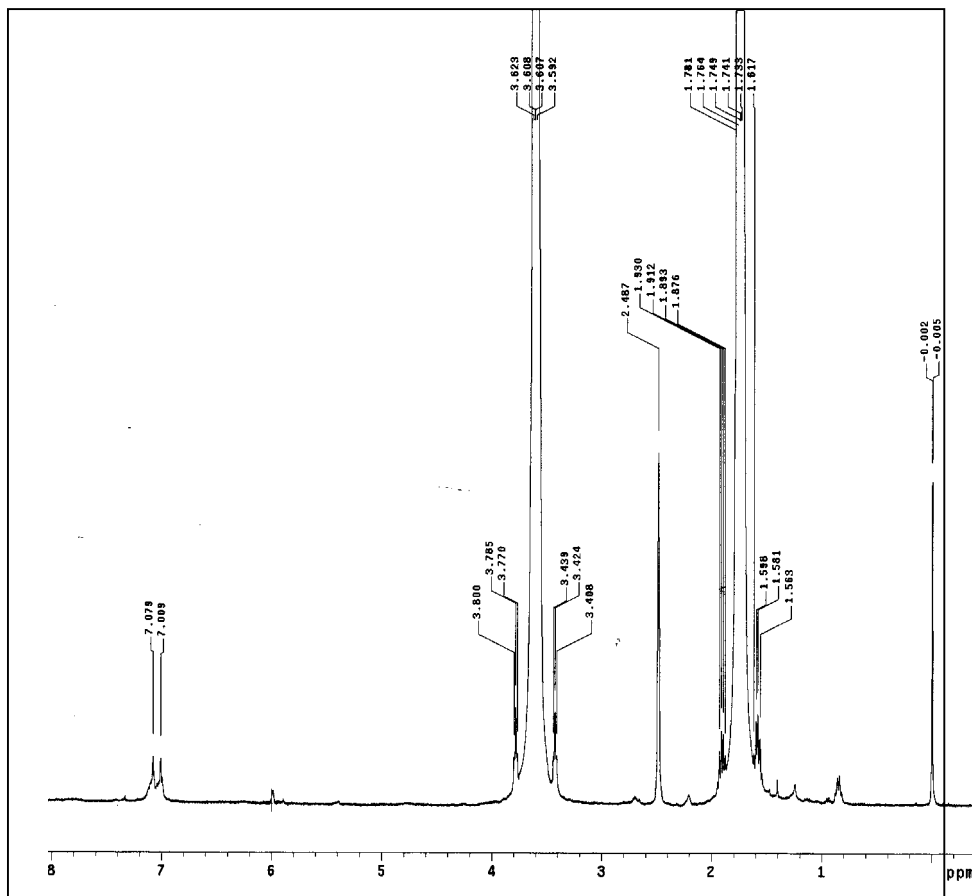
Anexo C. Espectro de RMN ^1H do ARN em DMSO- d_6 , degradação -200MHz.



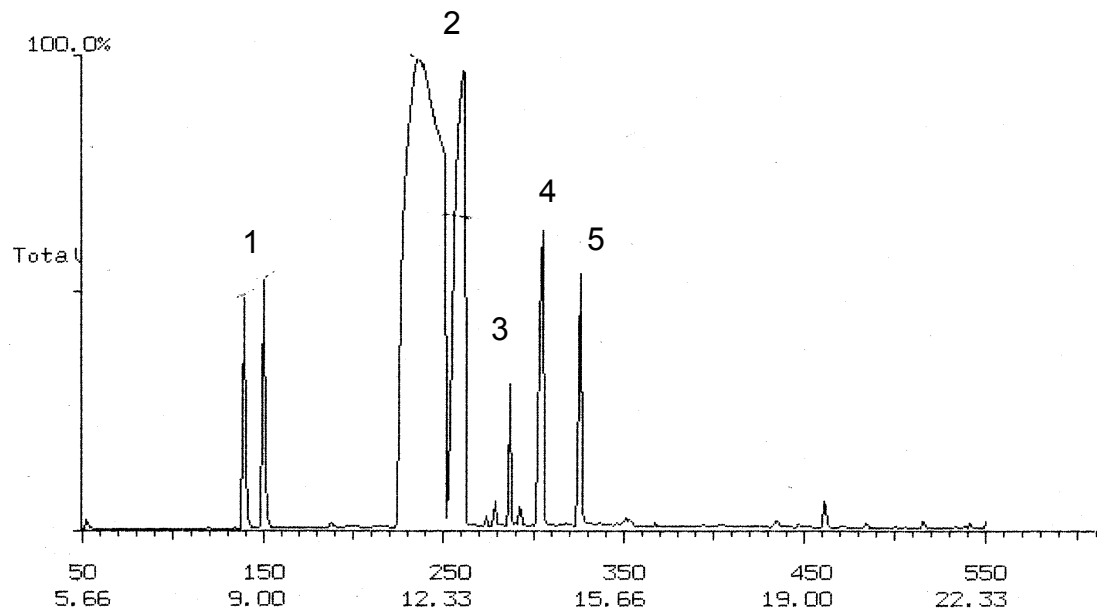
Anexo D. Espectro de RMN ^1H do ARN, em DMSO- d_6 , após 1 semestre da preparação - 200MHz.



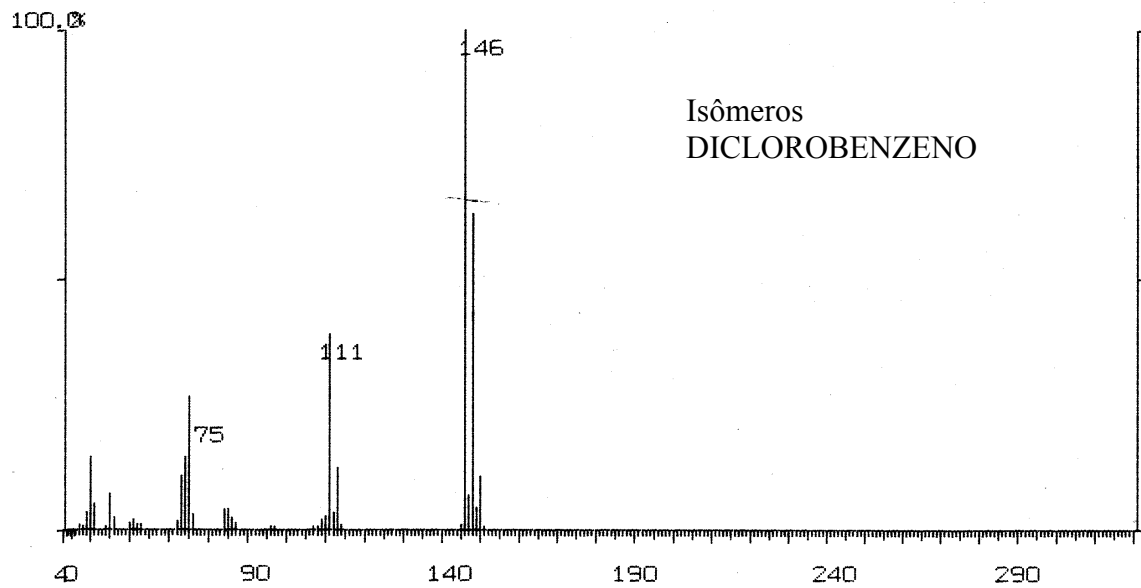
Anexo F. Espectro de RMN ^1H do ARN em DMSO- d_6 - 400MHz.



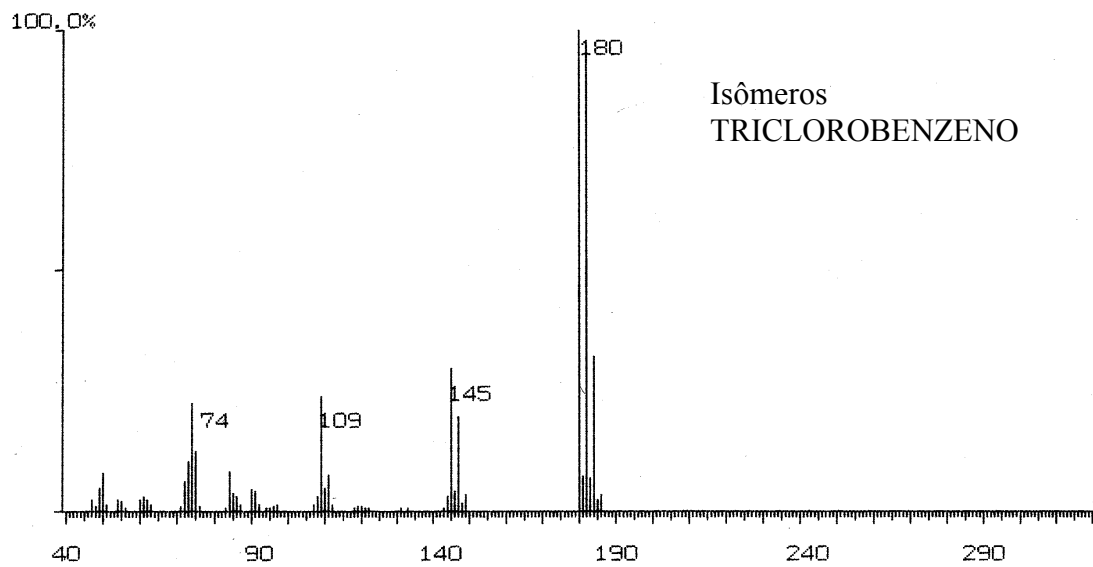
Anexo G. Cromatograma (TIC) da amostra comercial de 1,2,4-triclorobenzeno.



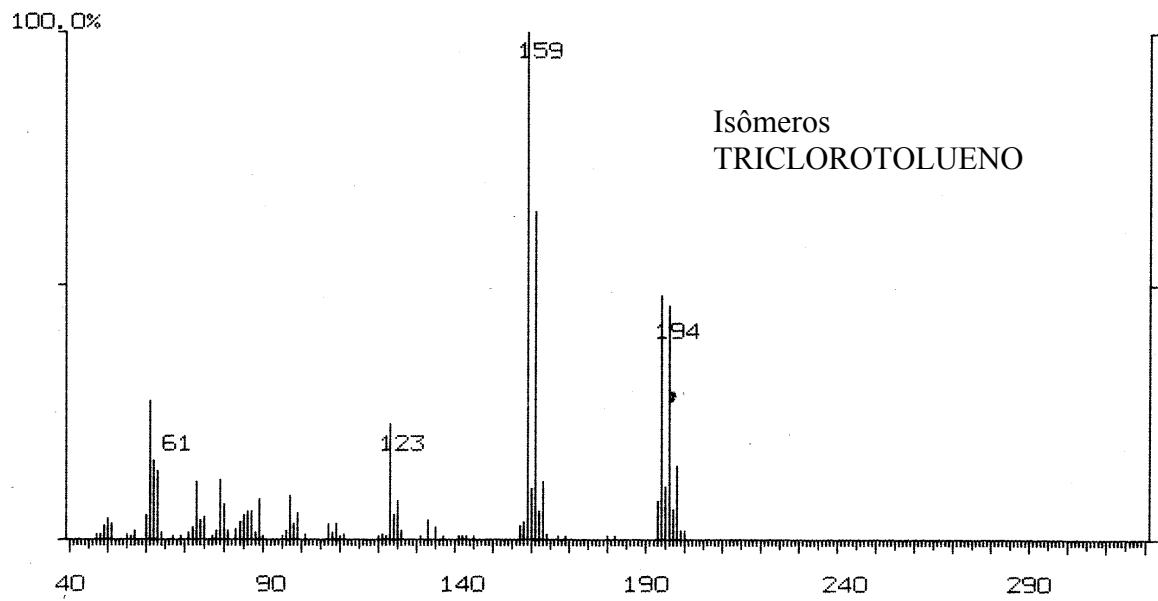
Anexo H. Espectro de Massa referente ao pico 1 da amostra comercial de 1,2,4-triclorbenzeno (ver anexo G).



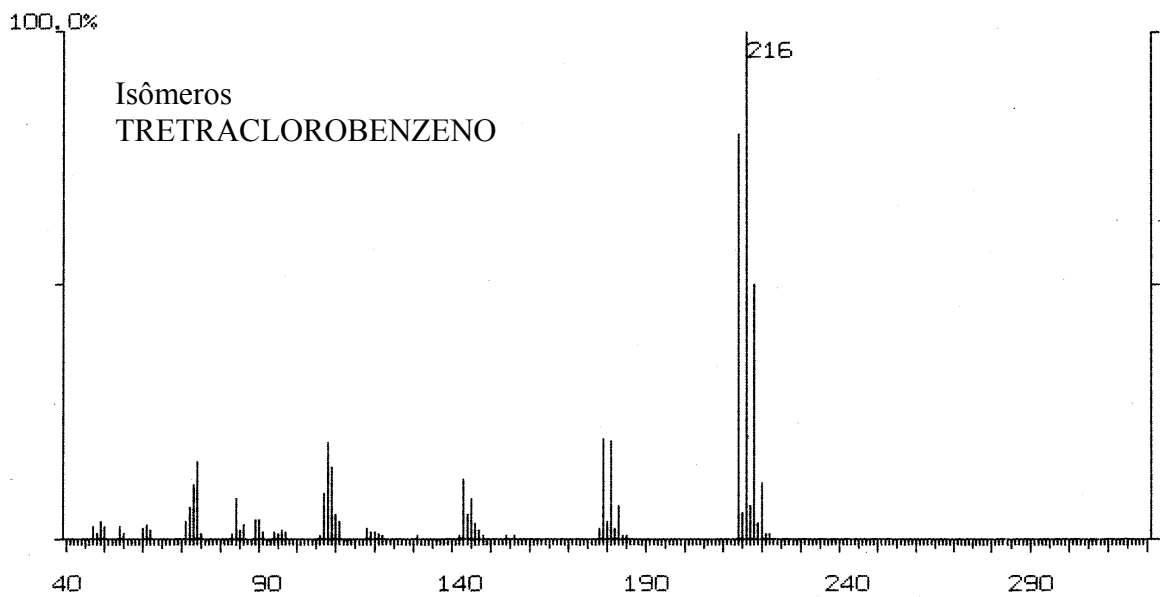
Anexo I. Espectro de Massa referente ao pico 2 da amostra comercial de 1,2,4-triclorbenzeno (ver anexo G).



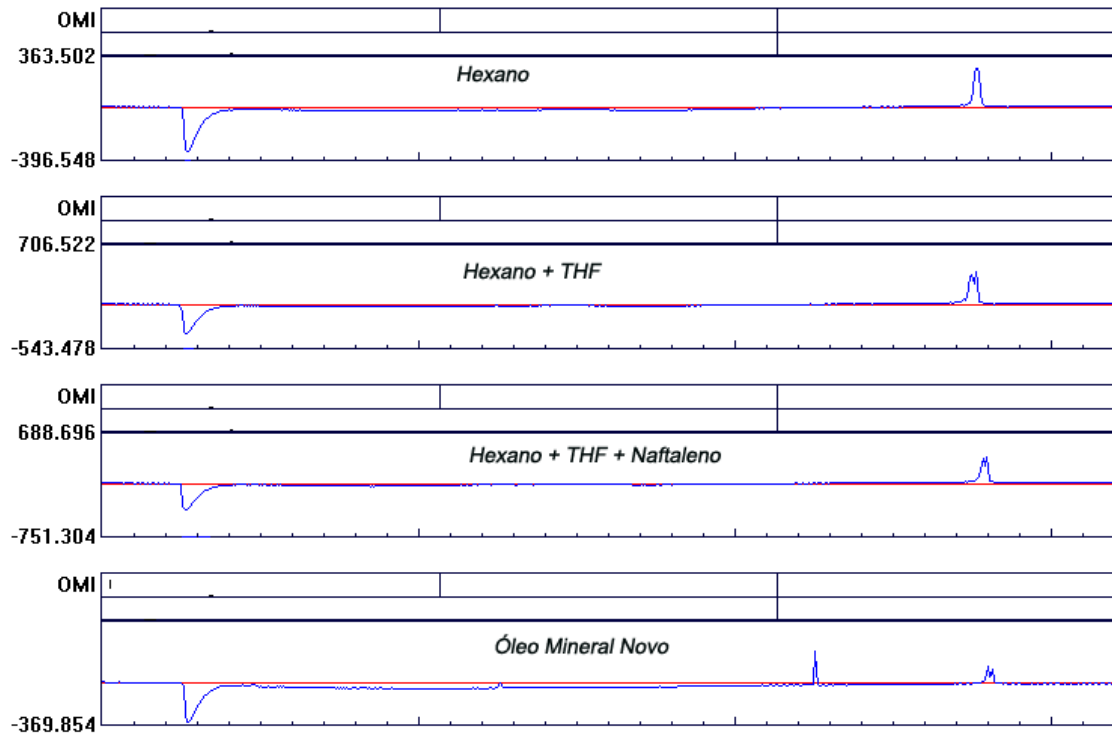
Anexo J. Espectro de Massa referente ao pico 3 da amostra comercial de 1,2,4-triclorbenzeno (ver anexo G).



Anexo K. Espectro de Massa referente ao pico 4 da amostra comercial de 1,2,4-triclorbenzeno (ver anexo G).



Anexo L. Cromatogramas de CG de Hexano, Hexano + THF, Hexano + THF + Naftaleno e Óleo Mineral novo.



8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PENTEADO, J. C. P. VAZ, J. M. O legado das Bifenilas Policloradas. **Quim. Nova**, v. 24, p. 390, 2001.
2. SALGADO, P. E. de T. **Bifenilas Policloradas, Poluentes Orgânicos Persistentes, POPs**. Salvador: 2002, v. 13, cap. 2. (Série Cadernos de Referência Ambiental).
3. Industrial Organic Chemistry, **Ullmann's Encyclopedia**: Chlorinated hydrocarbons to Dicarboxylic Acids, Aliphatics, 1999, v. 3, Cap. 1.
4. SILVA, L. R.; FERREIRA, M. M. Estudo do Coeficiente de Partição Octanol-Água de Bifenilas Policloradas Utilizando Parâmetros Topológicos. **Quim. Nova**, v. 26, p. 312, 2003.
5. BAIRD, C. **Environmental Chemistry**. 2. ed. EUA: Freeman, 2000, Cap. 1, 6, 10.
6. SILVA, J. A. **Resíduos de Bifenilas Policloradas (PCBs): Metodologia e Aplicação em Amostras de Óleo Isolante**. Universidade Estadual Paulista, 1997. Dissertação (Mestrado).
7. MILASCH, M. **Manutenção de Transformadores em Líquido Isolante**. São Paulo: Edgard Blücher, 1984, cap. 12.
8. BRASIL. Decreto n. 277/99 de 23 de Julho de 1999. Ministério do Ambiente.
9. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Ascarel para transformadores e capacitores: características e riscos**. NBR 8371/94: São Paulo, 1994.
10. RICHARD F. S. †; KARL O. B.; RICHARD J. O. **Coplanar PCB Congeners Increase Uterine Weight and Frontal Cortical Dopamine in the Developing Rat: Implications for Developmental Neurotoxicity** Toxicological Sciences. 2005, v. 86, p. 125.
11. HARRISON, R. M. **Pollutions: Causes, Effects, and Control**. 2. Ed. 1995.
12. HAQUE, R.; FREED, V. H. **Environmental Dynamics of Pesticides**. New York, EUA: Plenum Press, 1974.
13. BURKE, S. D.; DANHEISER, R. L. **Handbook of Reagents for Organic Synthesis, Oxidizing and Reducing Agents**. New York, USA: John Wiley & Sons Ltd. 2000.
14. FIESER, F. L. **Reagents for Organic Synthesis**. John Wiley & Sons Inc. 1967.
15. BROOKE, G. 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. **J. Chem. Soc. Perkin Trans**, p. 1919, 1990.
16. COREY, E. J.; CHAYKOVSKY, M. Methylsulfinylcarbanion. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 84, p. 866, 1962.
17. COREY, E. J.; CHAYKOVSKY, M. Methylsulfinylcarbanion: Formation and Applications to Organic synthesis. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 87, p. 1345, 1965.
18. Kansai Electric Power Co. Inc, *Study Concerning Chemical Treatment of PCBs*, Annual Report 1996/97.
19. STEVENSON, G. R.; VALENTIN, J.; MEVERDEN, C.; ECHEGOYEN, L.; MALDONADO, R. Production of Hydrogen from interaction of an Anion Radical and water. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 100, p. 353, 1978.
20. WANG, H. C.; LEVIN, G.; SZWARC, M. Comment on the Communication "Production of Hydrogen from interaction of an Anion Radical and water". **J. Am. Chem. Soc.**, v. 100, p. 3969, 1978.
21. DONALD, P. E.; DAVID, L.; WEISSMAN, S. I. Reactions of Sodium Metal with Aromatic Hydrocarbons. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 78, p. 116, 1956.
22. KOSTIC, Z. D.; STEFANOVIC, P. L.; PAVLOVIC, P. B. Comparative Analysis of Polychlorinated Biphenyl Decomposition Processes in Air ou Argon (+ oxygen) Thermal Plasma. **J. Hazardous Material**, v. 75, p. 75, 2000.
23. GOMBERG, M. An Instance of trivalent Carbon: Triphenylmethyl. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 22, p. 752, 1900.
24. KHARASCH, M. S.; KRITCHEVSKY, J.; MAYO, F. R. The peroxide effect in the addition of reagents to unsaturated compounds. XIII. The addition of hydrogen bromide to butadiene. **J. Org. Chem.**, v. 2, p. 393, 1936.
25. GIESE, B. **Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon–Carbon Bonds**. New York, USA: Pergamon Books Ltd, 1986. v. 5.
26. PRYOR, W. A. **Introdução as Estudo dos Radicais Livres**. São Paulo: Edgard Blücher LTDA, 1970.
27. CLAYDEN, J.; GREAVES, N.; WARREN, S.; WOTHERS, P. **Organic Chemistry**. Oxford UK: Oxford University Press, 2000. cap. 23, 39.
28. KOCHI, J. K. **Free Radicals**. New York, USA: ed Jonh Wiley & Sons, Inc, 1973. v. 1. cap. 9.
29. MCMURRY, J. **Química Orgânica**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1997. v. 1. cap. 16.
30. SMITH, J. G.; HO, I. Reductive Dehalogenation of Aryl Chlorides by Alkali Metals and Sodium Naphthalenide: Radical Intermediates. **J. Org. Chem.**, v. 38, p. 3601, 1973.

31. SMITH, J. G.; BUBBAR, G. L. **Destruction of PCB's**. US pat. 4,326,090, 1982.
32. SMITH, J. G.; BUBBAR, G. L. The Chemical Destruction of Polychlorinated Biphenyls by Sodium Naphthalenide. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 30, p. 620, 1980.
33. PARKER, D. K.; STEICHEN, R. J. **Process for Removal of Low Level (ppm) halogenated contaminants**. US pat. 4,284,513, 1981.
34. BRUNELLE, D. J. **Method for removing Polyhalogenated Hydrocarbons from Nonpolar Organic Solvent Solutions**. US pat. 4,410,422, 1983.
35. HARVEY, D. **Modern Analytical Chemistry**. 1. ed., McGraw-Hill Companies, Inc., 2000. cap. 11.
36. ALUN, E. **Potentiometry and Íon Selective Electrodes, Analytical Chemistry by Open Learning**. New York John Wiley & Sons, 1987.
37. VOGUEL, A. I. **Vogel's Textbook of Pratical Organic Chemistry**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, 1989.
38. ANTONELLO, I. **Preparação e Caracterização do Ânion Radical Naftaleno Estabilizado por THF (Aplicação na Descloração de Moléculas Organocloradas)**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. Trabalho de Conclusão de Curso.
39. ANTONELLO, I.; MARTINS, A. R.; SOUZA, I. G.; DEBACHER, N. A.; HUMERES, E. **Determinação Potenciométrica de Ascarel em Óleo Isolante de Transformador**. 13^o Encontro de Química Analítica e 1^o Congresso Ibero-Americano de Química Analítica, Niterói, Brasil, 2005.
40. APHA, AWWA & WPCF, Chloride Potentiometric Method, In: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 14. ed. Washington, (APHA 408c), 874-5, 1975.
41. SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Inorganic Chemistry**. 3. ed. Oxford University Press, 1999. cap. 13.
42. BOCK, H.; ARAD, C.; NÄTHER, C.; HAVLAS, Z. The Structure of Solvent-separated Naphthalene and Anthracene radicals Anion. **J. Chem. Soc. Commun.**, v. 23, p. 2393, 1995.
43. International Electro-technical Commission, Insulating liquids – Contamination by polychlorinated (PCBs) – Method of determination by capillary column gas chromatography; IEC 61619/97. Switzerland: 1997.
44. EPA, (US), Screening Test Method for Polychlorinated biphenyls in soil. Method 9078. 1996.