

**XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE  
ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA**

**XVII SIBEE**



**19 a 23 de abril de 2009  
Fortaleza - Ceará  
Ponta Mar Hotel**



## XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA INVESTIGAÇÃO ESPECTROELETROQUÍMICA DE ORGANOCOLORADO

Luiza Maria da Silva Nunes<sup>1</sup> (PG), Lúcio Leonel Barbosa<sup>2</sup> (PQ), Roberta Manzano Maria<sup>1</sup> (PG), Luiz Alberto Colnago<sup>2</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Instituto de Química, USP, São Carlos, SP, Brasil;

<sup>2</sup> Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, Brasil.

**RESUMO:** Pesquisas recentes apontam que a análise espectroeletroquímica *in situ* é bastante promissora para o monitoramento de reações envolvendo compostos orgânicos. Com base nessas pesquisas e visando o desenvolvimento de uma metodologia de análise espectroeletroquímica *in situ* de compostos orgânicos, realizou-se a eletrólise de organoclorado por meio de medidas eletroquímicas e detecção dos produtos formados por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear visando o estudo dos processos de redução e oxidação e a determinação dos produtos gerados após a eletrólise do 9-cloroantraceno, respectivamente.

**Palavras-Chave:** espectroeletroquímica, RMN, UV-VIS, organoclorado.

### INTRODUÇÃO

Os compostos organoclorados são bastante utilizados no controle de pragas agrícolas e apresentam grande interesse ambiental por serem potencialmente tóxicos e cancerígenos. Por serem também biocumulativos, faz-se necessário o monitoramento e a quantificação desses em sistemas contaminados [1]. Neste sentido, a análise espectroeletroquímica *in situ*, acoplamento de uma técnica espectroscópica com uma eletroquímica, mostra-se como uma ferramenta adequada e importante para o estudo de degradação desses compostos.

Dentre as diferentes técnicas utilizadas para estudos espectroeletroquímicos *in situ*, a espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) vem despertando o interesse de alguns grupos de pesquisa por possibilitar a identificação estrutural de compostos intermediários formados por reações eletroquímicas viabilizando o estudo de mecanismos de reações [2,3].

Apesar de a RMN ser ainda pouco utilizada para estes estudos, recentemente Prenzler *et al* [3] mostraram a eficiência do monitoramento *in situ* da reação de eletrólise do composto p-quinona, sob potencial constante aplicado de -0,5V (vs eletrodo de Ag/AgCl) com espectrômetro de alta resolução.

Assim, o presente trabalho tem como objetivo caracterizar o sistema em estudo (9-cloroantraceno) por meio de medidas *ex situ* utilizando técnicas eletroquímicas, espectrofotométrica na região de absorção do ultravioleta e visível (UV-Vis) e espectroscópica de RMN visando a avaliação de parâmetros experimentais para o desenvolvimento de uma metodologia para análises espectroeletroquímicas *in situ*.

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

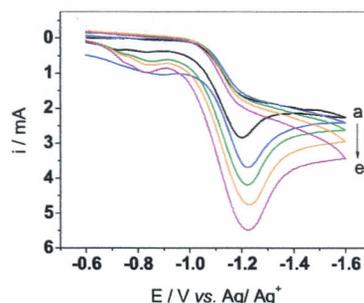
Para as medidas eletroquímicas foi utilizado um potenciostato-galvanostato EG&G PAR modelo 283A interfaceado ao computador (software EChem 270) e uma célula convencional com três eletrodos. Um eletrodo de Ag/Ag<sup>+</sup> 0,01 mol L<sup>-1</sup> em acetonitrila (ACN) e um eletrodo de platina foram utilizados como eletrodos de referência e contra-eletrodo, respectivamente. Um eletrodo de placa de ouro (4 cm<sup>2</sup>) foi utilizado como eletrodo de trabalho. Foi utilizado um espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-1601PC para as medidas espectroscópicas. Para o monitoramento de espécies eletrogeradas foram realizadas medidas de RMN <sup>1</sup>H em um espectrômetro da Varian Inova 400. Os processos de redução e oxidação do organoclorado sobre o eletrodo de ouro foram investigados por meio de medidas de voltametria cíclica empregando-se diferentes velocidades de varredura. A varredura cíclica foi realizada no intervalo de potenciais de -0,6 V à -1,6 V. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas utilizando 10 mL de soluções de 9-cloroantraceno (Aldrich) 0,025 mol L<sup>-1</sup> preparada em ACN de grau HPLC (J.T. Baker) com hexafluorofosfato de tetrabutilamônio (Bu<sub>4</sub>NPF<sub>6</sub>) grau eletroquímico (Fluka) 0,25 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte. Após analisado o potencial mais favorável para redução do 9-cloroantraceno por meio da técnica de voltametria cíclica, foram realizadas medidas eletroquímicas a potencial (E) e corrente (I) constante e as espécies eletrogeradas foram determinadas por espectros de RMN <sup>1</sup>H e UV-Vis. Para as análises de RMN, as soluções obtidas após cada eletrólise foram submetidas a evaporação à 40°C em um rota-evaporador. Após a evaporação, ao sólido produzido foi adicionado 0,5 mL de acetonitrila deuterada (CD<sub>3</sub>CN) e apenas a quantidade dissolvida neste volume foi colocada em um tubo de RMN (5mm de diâmetro) e, neste foi acrescentado como amostra padrão tetrametil-silano (TMS) para análise de <sup>1</sup>H.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO



## XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

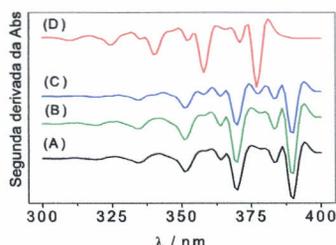
O estudo do processo de redução e oxidação do 9-cloroantraceno foi realizado por meio da técnica de voltametria cíclica em diferentes velocidades de varreduras, conforme Figura 1.



**Figura 1:** Voltamogramas cíclicos do eletrodo de ouro em solução de 9-cloroantraceno  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em ACN com  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes velocidades de varredura (a)  $10 \text{ mV s}^{-1}$  (b)  $20 \text{ mV s}^{-1}$  (c)  $30 \text{ mV s}^{-1}$  (d)  $40 \text{ mV s}^{-1}$  (e)  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

Na Figura 1 observa-se que o processo de redução do 9-cloroantraceno  $0,025 \text{ mol L}^{-1}$  na superfície do ouro em meio de ACN com  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$   $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  inicia próximo a  $-0,6 \text{ V}$ , onde a corrente fica próximo a zero. Na varredura direta a corrente permanece constante até  $-1,0 \text{ V}$  para velocidade de varredura de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , no entanto para as demais velocidades observa-se um aumento em torno  $1 \text{ mA}$  indicando um processo de adsorção, em seguida ocorre um aumento da intensidade de corrente que esta relacionado a redução do 9-cloroantraceno apresentando um valor máximo no potencial de  $-1,22 \text{ V}$  na velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ . Na varredura inversa, não houve aumento da intensidade de corrente que tendeu a zero indicando assim que se trata de uma reação irreversível. Com o aumento da velocidade de varredura observa-se nos voltamogramas da Figura 1 um pequeno deslocamento dos potenciais de picos catódicos, apresentado uma relação linear entre corrente e a raiz quadrada da velocidade de varredura indicando processo difusional. Com base nesses voltamogramas, a redução do 9-cloroantraceno foi investigada sob potencial e corrente constante com valores de  $-1,25 \text{ V}$  e  $2 \text{ mA}$ , respectivamente, utilizando um tempo de 60 minutos. Vale ressaltar que a solução incolor de 9-cloroantraceno tornou-se amarela em tom claro e moderado após a reação de redução sob potencial e corrente constante, respectivamente.

Com o objetivo de quantificar as espécies coloridas eletrogeradas foi construída uma curva de calibração analítica para 9-cloroantraceno na faixa de concentração de  $1 \times 10^{-5}$  a  $8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , sendo esta faixa escolhida por apresentar um perfil de absorvância segundo a Lei de Beer. A faixa de comprimento de onda espectral foi de  $200 \text{ nm}$  a  $1100 \text{ nm}$ . No entanto, somente na faixa entre  $300$  a  $400 \text{ nm}$  foi observado sinais de absorção dos analitos. Para as análises espectrofotométricas de UV-Vis foi necessário diluir as soluções de 9-cloroantraceno após a eletrólise para concentração de  $8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . A Figura 2 apresenta os espectros da segunda derivada da absorção UV-Vis do 9-cloroantraceno antes e após a eletrólise.



**Figura 2:** Espectros da segunda derivada da absorção UV-Vis das soluções (A) 9-cloroantraceno (B) 9-cloroantraceno a  $E_{ctc} = -1,25 \text{ V vs. Ag/Ag}^+$  após 60 min (C) 9-cloroantraceno sob  $I_{ctc} = 2 \text{ mA}$  após 60 minutos (D) antraceno em concentração de  $8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  preparada em ACN com  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$   $8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

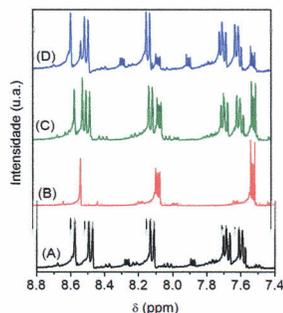
Os espectros da absorção UV-Vis tanto para o antraceno como para o 9-cloroantraceno apresentaram cinco picos intensos referentes a transição eletrônica  $\pi \rightarrow \pi^*$  na região de  $300$  a  $400 \text{ nm}$ . O antraceno apresentou sinais de absorção ( $311,32 \text{ nm}$ ;  $324,36 \text{ nm}$ ;  $340,40 \text{ nm}$ ;  $357,45 \text{ nm}$ ;  $376,68 \text{ nm}$ ) em menores comprimentos de onda quando comparado aos sinais de absorção do 9-cloroantraceno ( $319,10 \text{ nm}$ ;  $334,24 \text{ nm}$ ;  $350,97 \text{ nm}$ ;  $369,12 \text{ nm}$ ;  $389,28 \text{ nm}$ ). O espectro de absorção da reação de redução do 9-cloroantraceno realizada sob corrente constante



## XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

apresentou menores valores de absorvância quando comparada a realizada sob potencial constante, porém essa diferença não foi pronunciada e a quantificação não foi significativa. No entanto, a partir da segunda derivada dos espectros de absorção, conforme Figura 2, observamos o aparecimento de novos picos de absorção (340,40 nm; 357,45 nm; 376,68 nm) para o 9-cloroantraceno após eletrólise a corrente constante, conforme Figura 2(C), indicando assim a presença do antraceno no meio reacional e que a condição de eletrólise a corrente constante é adequada ao contrário da realizada a potencial constante para promover a redução do organoclorado. Desta forma, a análise UV-Vis foi uma ferramenta importante por indicar a melhor condição para o processo eletroquímico e apresentar boa sensibilidade. Apesar de ser mais sensível que a espectroscopia de RMN apresenta menor especificidade.

Com intuito de caracterizar o sistema em estudo com uma maior seletividade e visando a realização de estudos de monitoramento *in situ* durante a eletrólise de organoclorados foram realizadas medidas *ex situ* de RMN  $^1\text{H}$ , conforme Figura 3.



**Figura 3:** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) para os reagentes (A) 9-cloroantraceno (B) antraceno (C) 9-cloroantraceno + antraceno puros e, solução (D) 9-cloroantraceno  $0,001 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em ACN com  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$   $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  após eletrólise a  $I_{\text{cte}} = 2 \text{ mA}$  com tempo de 60 minutos.

Comparando as Figura 3(A) e 3(B) observa-se uma diferença na quantidade e no perfil dos sinais nos deslocamentos químicos em torno de 8,5 ppm, 8,1 ppm e 7,5 ppm, o espectro do 9-cloroantraceno apresenta um maior desdobramento dos sinais de RMN  $^1\text{H}$ . Com objetivo de identificar a ocorrência do processo eletroquímico, foi feito o espectro dos dois compostos puros, conforme Figura 3(D). Medidas de RMN  $^1\text{H}$  para as duas condições eletroquímicas estudadas foram realizadas, no entanto somente aquela realizada sob corrente constante (Figura 3(D)), apresentou espectro similar ao da Figura 3(C), com o aparecimento dos sinais característicos do antraceno, indicando de forma mais seletiva que a espectrofotometria UV-Vis a ocorrência do processo eletroquímico. Posteriormente, pretende-se fazer medidas de RMN  $^{13}\text{C}$  por ser vinte vezes mais sensível que as de RMN  $^1\text{H}$  a fim de quantificar as espécies eletrogeradas durante o processo de redução do organoclorado, que ocorre pela perda do haleto e conseqüente substituição por um hidrogênio no anel aromático. Portanto, a reação eletroquímica sob corrente constante proporcionou a reação de redução do 9-cloroantraceno, sendo esta uma condição adequada e já estabelecida para dar início a investigação espectroeletroquímica *in situ*.

### CONCLUSÕES

A investigação espectroeletroquímica por meio das técnicas de UV-Vis e RMN  $^1\text{H}$  para 9-cloroantraceno mostrou-se muito eficaz para a determinação de parâmetros eletroquímicos experimentais ( $I_{\text{cte}} = 2 \text{ mA}$  por 60 min) e monitoramento de produtos formados na reação. O emprego da espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  apresentou excelentes perspectivas futuras para estudos espectroeletroquímicos *in situ* em amostra de perfis similares.

**AGRADECIMENTOS:** FAPESP.

### REFERÊNCIAS

- [1] BAIRD C., *Química Ambiental*, Porto Alegre: Bookman, pp. 315-401. 2002.
- [2] SANDIFER M.E., ZHAO M., KIM S., SCHERSON D.A., In situ nuclear magnetic resonance determination of paramagnetic susceptibilities of electrogenerated species. *Analytical Chemistry* (65): 2093-2095, 1993.
- [3] PRENZLER P.D., BRAMLEY R., DOWNING S.R., HEATH G.A., High-field NMR spectroelectrochemistry of spinning solutions: simultaneous in situ detection of electrogenerated species in a standard probe under potentiostatic control". *Electrochemistry Communications* (2): 516-521, 2000.

**e-mail do autor principal:** nunes.luiza@gmail.com