

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

MARCELO VICTOR RAGASSI

**REDUÇÃO E ACETILAÇÃO DE NITROAROMÁTICOS
COMO PROPOSTA DE REAÇÕES NA ÁGUA
VERMELHA (RED WATER)**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PATO BRANCO
2016**

MARCELO VICTOR RAGASSI

**REDUÇÃO E ACETILAÇÃO DE NITROAROMÁTICOS
COMO PROPOSTA DE REAÇÕES NA ÁGUA
VERMELHA (RED WATER)**

Trabalho de Conclusão de Curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Câmpus Pato Branco, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Dr. Davi Costa Silva

Pato Branco

2016

TERMO DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **REDUÇÃO E ACETILAÇÃO DE NITROAROMÁTICOS COMO PROPOSTA DE REAÇÕES NA ÁGUA VERMELHA (RED WATER)** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 4.1.2016-B de 2016.

Fizeram parte da banca os professores:

Dr. Davi Costa Silva

Dr. Marcio Barreto Rodrigues

Dra. Sirlei Dias Teixeira

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente e guiar o meu caminho.

A minha família, por tudo que fizeram por mim e, em momento algum, deixaram de acreditar em mim.

A minha namorada Vanessa, que esteve comigo em todos os momentos e sempre me apoiou nas minhas decisões.

Ao professor e orientador Davi Costa Silva, pela orientação, dedicação e amizade que foi de grande importância para a conclusão deste trabalho.

Ao professor César Augusto Refosco Yednak, pelo incentivo, amizade e apoio durante todo o período que cursei a graduação. E, também, por me apresentar o \LaTeX .

A todos os amigos que não foram citados, mas também não foram esquecidos.

À Central de Análises da UTFPR campus Pato Branco, pela disponibilidade de espaço, reagentes e equipamentos.

À IMBEL pela disponibilização das amostras.

*“Não vos amoldeis às estruturas deste mundo,
mas transformai-vos pela renovação da mente,
a fim de distinguir qual é a vontade de Deus:
o que é bom, o que Lhe é agradável, o que é perfeito”.*
(Bíblia Sagrada, Romanos 12, 2)

RESUMO

RAGASSI, M. V. Redução e acetilação de nitroaromáticos como proposta de reações na água vermelha (RED WATER). 2016. 49 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Bacharelado em Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2016.

Os nitroaromáticos podem ser reduzidos para originar aminas aromáticas através do uso de ácido e um metal zero-valente. Essas aminas são usadas como ponto de partida para a síntese de intermediários de várias substâncias, dentre elas, fármacos e cristais líquidos. As indústrias bélicas que produzem TNT geram, dentre outros, a água vermelha como resíduo. Esta, contém formas assimétricas de TNT's que, neste trabalho, são recuperados e reduzidos em meio aquoso. Este trabalho pode ser dividido em duas etapas: uma em que foi utilizado apenas reagentes puros, e na outra, a água vermelha. Na primeira etapa, fez-se a acetilação e nitração da anilina, e, em seguida, a nitroacetanilida foi “desprotegida” para sintetizar um composto azo. Cada intermediário formado foi caracterizado por infravermelho e cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas. Na segunda etapa, fez-se a recuperação e redução dos nitroaromáticos presentes na água vermelha. Devido a dificuldade de extração dos produtos da reação na água vermelha, optou-se pela reação “ONE POT” em meio aquoso e, então, caracterizou-se via CCD.

Palavras-chave: Nitroaromáticos. Redução. Aminas aromáticas. Acetilação. Água Vermelha.

ABSTRACT

RAGASSI, M. V. Reduction and acetylation nitroaromatic as proposed reactions in the Red Water. 2016. 49f. Completion of coursework (Chemistry Undergraduate Baccalaureate) – Technological Federal University of Paraná. Pato Branco, 2014.

Nitroaromatic can be reduced to yield aromatic amines through the use of acid and zero-valent metal. These amines are used as starting point for the synthesis of intermediates of various substances such pharmaceuticals and liquid crystals. The defense industries that produce TNT generate, among others, the red water as residue. This contains asymmetric forms of TNT's that in this work, are recovered and reduced in aqueous medium. This work can be divided into two stages: one in which used was only pure reagents, and in the other the red water. In the first step was taken acetylation and nitration of aniline, and then the nitroacetanilide was "deprotected" for synthesizing an azo compound. Each formed intermediate was characterized by infra red and gas chromatography coupled with mass spectrometry. In the second step, the recovery and reduction of nitroaromatic present in the red water was made. Due of the difficulty of extracting the reaction products in the red water, we opted for the reaction one pot in aqueous medium and then characterized by TLC.

Keywords: Nitroaromatic. Reduction. Aromatic amines. Acetylation. Red Water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Molécula de nitrobenzeno.	15
Figura 2 – Molécula de TNT.	16
Figura 3 – Diagrama esquemático apresentando os possíveis caminhos para a redução do nitrobenzeno. As setas para baixo (reações I-III e VI-VIII) indicam reações de redução e as setas para a direita (reações IV-V) indica condensação. O caminho predominante de redução do grupo nitro para amino equivalente pode ocorrer sequencialmente passando pelo nitrosobenzeno e fenilhidroxilamina (reações I-III).	18
Figura 4 – Procedimento para a obtenção de um composto azo a partir do nitrobenzeno.	20
Figura 5 – Molécula de um cristal líquido do tipo 4-(alcóxi)-4'-nitroazobenzeno 5a-b.	21
Figura 6 – Esquema da síntese do paracetamol (4), da fenacetina (5) e da dulcina (7) a partir do nitrobenzeno (1)	21
Figura 7 – Porção do espectro eletromagnético mostrando a relação entre a radiação do infravermelho vibracional e a de outros tipos de radiação. . .	22
Figura 8 – Exemplo das formas de vibração do tipo estiramento e dobramento. . .	23
Figura 9 – Processo de extração. Em “A”, é introduzido o solvente 1 que contém uma mistura de moléculas (brancas e pretas). Em “B”, o solvente 2 (sombreado), após a agitação, contém a maior parte das moléculas brancas, as quais foram extraídas para o novo solvente. Em “C”, com a remoção da fase inferior, tem-se a mistura parcialmente separada. . .	26
Figura 10 – Mecanismo da reação de síntese da acetanilida a partir da anilina . . .	32
Figura 11 – Espectro de infravermelho obtido para a acetanilida sintetizada. . . .	33
Figura 12 – Cromatograma da acetanilida.	33
Figura 13 – Espectro de massas da acetanilida.	34
Figura 14 – Mecanismo da reação de síntese da p-nitroacetanilida a partir da acetanilida	35
Figura 15 – Espectro de infravermelho da p-nitroacetanilida.	35
Figura 16 – Cromatograma da amostra de p-nitroacetanilida.	36
Figura 17 – Espectro de massas da amostra da p-nitroacetanilida.	37
Figura 18 – Mecanismo da reação de síntese da p-nitroanilina a partir da p-nitroacetanilida	37
Figura 19 – Espectro de infravermelho da p-nitroanilina.	38
Figura 20 – Cromatograma da amostra de p-nitroanilina.	39
Figura 21 – Espectro de massas da amostra da p-nitroanilina.	39
Figura 22 – Fragmentação para a anilina após o impacto de elétrons sofrido no espectrômetro de massas.	40

Figura 23 – Fragmentação para o nitrobenzeno após o impacto de elétrons sofrido no espectrômetro de massas.	40
Figura 24 – Reação de formação do íon nitrosônio.	40
Figura 25 – Reação de formação do p-(4-nitrobenzenoazo)-fenol	41
Figura 26 – Espectro de infravermelho do p-(4-nitrobenzenoazo)-fenol.	42
Figura 27 – Imagem da amostra com características de emulsão. A foto da esquerda mostra a visão lateral, e a da direita, a superior.	43
Figura 28 – Imagem da cromatoplaca (CCD) com a amostra padrão de acetanilida à esquerda e com a amostra derivada da água vermelha à direita. . . .	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Proporções de ácidos nítrico e sulfúrico utilizadas durante a produção de TNT pelo processo clássico.	16
Tabela 2 – Agentes secantes comuns e suas características.	27
Tabela 3 – Perfil de nitroaromáticos encontrados em uma fração aquosa de água vermelha residual.	42

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	14
2.1	OBJETIVO GERAL	14
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1	NITROCOMPOSTOS AROMÁTICOS	15
3.1.1	2,4,6-Trinitrotolueno	16
3.2	REDUÇÃO E ACETILAÇÃO DE NITROAROMÁTICOS	17
3.3	OBTENÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS E FÁRMACOS A PARTIR DE DERIVADOS DE NITROAROMÁTICOS.	19
3.4	AS TÉCNICAS	22
3.4.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	22
3.4.2	Cromatografia	23
3.4.3	Extração por Solvente	25
4	METODOLOGIA	28
4.1	ENSAIOS	28
4.1.1	Síntese da Acetanilida	28
4.1.2	Síntese da p-nitroacetanilida	28
4.1.3	Síntese da p-nitroanilina	28
4.1.4	Síntese do p-(4-nitrobenzenoazo)-fenol	29
4.2	TESTES UTILIZANDO A ÁGUA VERMELHA	29
4.2.1	Obtenção e redução dos nitroaromáticos	29
4.2.2	Processo de extração	29
4.2.3	Derivatização das aminas em água	30
4.2.4	Análise por CCD	30
4.3	ANÁLISES POR INFRAVERMELHO	31
4.4	CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1	ENSAIOS COM REAGENTES PUROS	32
5.1.1	Acetanilida	32
5.1.2	p-nitroacetanilida	34
5.1.3	p-nitroanilina	36

5.1.4	p-(4-nitrobenzenoazo)-fenol	40
5.2	RESULTADOS DOS PROCEDIMENTOS USANDO COMO MATERIAL DE PARTIDA A ÁGUA VERMELHA	42
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	45
	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

As águas provenientes das indústrias de explosivos do tipo 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) são efluentes altamente perigosos e tóxicos, sendo classificados pela Agência de Proteção Ambiental dos EUA como poluentes de elevado potencial impactante. A descarga da água residual de TNT sem tratamento provoca severa poluição em águas e solos (ZHANG; ZHAO; YE, 2011). Logo, os processos industriais são responsáveis pela maior parte da contaminação e dependendo da eficácia no processo de tratamento do resíduo, menor será a contaminação de solos e águas (RODRIGUES; SILVA; PAVIA, 2009).

O desafio de recuperar e utilizar moléculas orgânicas, e tantos outros compostos que satisfaçam grande parte das necessidades da sociedade moderna, permanece atual, e é nesse contexto que enquadra-se este trabalho, por meio de tentativas utilizando reações conhecidas da síntese orgânica e metodologias simples na recuperação destes compostos presentes em água, obtendo alguns compostos que possam ser uma fonte significativa para utilização como intermediários na síntese de fármacos, cristais líquidos, pesticidas biodegradáveis, antibióticos e outros.

Métodos rápidos e seletivos de redução e acetilação de compostos nitro aromáticos em água pode ser uma alternativa de recuperação e preparação de amino aromáticos derivados presentes em águas residuais, principalmente a água vermelha. A redução nitrocompostos pode ser mediada por palha de aço e ácido acético em ultrassom, e a acetólise, por anidrido acético e ácido acético.

O presente trabalho tem por finalidade verificar reações fundamentais de acetilação e nitração, além de otimizar e recuperar aminas aromáticas da água vermelha para verificação de processos de aproveitamento do resíduo objetivando maior rentabilidade juntamente com a redução da agressão ao meio ambiente. Este trabalho encontra-se organizado da seguinte forma: o capítulo 2 apresenta os objetivos do trabalho. No capítulo 3, é feita uma abordagem teórica a respeito de nitroaromáticos. Neste contexto, são apresentadas as formas de redução e acetilação dos nitroaromáticos, e o processo de obtenção de cristais líquidos e fármacos a partir de seus derivados. Para encerrar o capítulo, será apresentada os princípios de algumas técnicas usadas durante o trabalho. O capítulo 4 é dedicado a descrição das metodologias utilizadas tanto para os ensaios com reagentes puros como para os testes utilizando a água vermelha. Os resultados e discussão são apresentados no capítulo 5. Este, ficou dividido em duas partes. Na primeira parte, os mecanismos das reações iniciadas com reagentes puros são mostrados na forma de figuras. Encontra-se, também, os resultados das análises de infravermelho e cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas, seguidos de suas respectivas interpretações. Na segunda parte está contida a avaliação dos processos realizados com a água vermelha. As considerações finais e algumas possíveis extensões deste trabalho são discutidas no capítulo 5. Todo

o estudo desenvolvido foi realizado na Central de Análises e no Laboratório de Química Orgânica da UTFPR, campus Pato Branco - Paraná.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Reduzir rápida e seletivamente nitroaromáticos em meio aquoso e preparar como amino derivados em síntese orgânica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar a acetanilida;
- ✓ Sintetizar e reduzir a p-nitroacetanilida;
- ✓ Caracterizar os compostos aromáticos via espectrofotometria de infravermelho e espectrometria de massas;
- ✓ Realizar reações de recuperação, redução e derivatização de nitroaromáticos presentes na água vermelha.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 NITROCOMPOSTOS AROMÁTICOS

São chamados nitrocompostos aromáticos aqueles que apresentam como grupo funcional o NO_2 ligado a uma estrutura aromática. O nitrobenzeno é um exemplo de nitrocomposto. Este, é uma substância líquida nas condições ambiente, apresenta coloração amarelada, toxidez e é muito empregado como solvente de substâncias orgânicas.

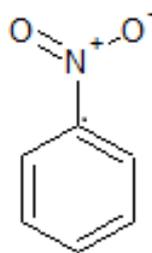


Figura 1 – Molécula de nitrobenzeno.

Dentre os componentes desse grupo, os nitrocompostos aromáticos, ou apenas nitroaromáticos, são os que têm recebido grande atenção nos últimos tempos devido a muitas aplicações que estes compostos apresentam, bem como também os enormes riscos que podem apresentar ao meio ambiente e aos seres vivos. Eles são utilizados na fabricação de poliamidas, pesticidas, agrotóxicos, explosivos e fármacos como paracetamol, antibióticos e drogas anticancerígenas, devido suas propriedades de inibir a replicação do DNA (SHABBIR et al., 2015). Estudos comprovam que estes compostos são “candidatos potenciais a agentes terapêuticos” (PAULAI; SERRANO; TAVARES, 2009). Essa atividade biológica é resultado das mudanças de estabilidade desses compostos, por meio da interação entre o nitrocomposto e seu alvo na biofase, isto quando tratado em nanoescala é resultado do grupo nitro ligado ao anel aromático possuir grande força retiradora de elétrons e, conseqüentemente, diminuir a densidade eletrônica do anel aromático (YAN et al., 2005). Em outras palavras, o grupo nitro é suscetível de redução.

A indústria química tem, então, grande dependência dos compostos nitroaromáticos, isto porque eles são a única fonte comercial de aromáticos com nitrogênio ligado ao anel, logo, se a mesma quer produzir um produto que tenha esta característica, o ponto de partida da síntese é um nitroaromático, como por exemplo a manufatura da anilina que é uma das duas maiores utilizações destes compostos (RICKERT, 1985), seguida da produção de explosivos.

3.1.1 2,4,6-Trinitrotolueno

O TNT é dentre os nitroaromáticos o mais conhecido devido a sua grande aplicação na indústria de explosivos. Seus sérios problemas ambientais são causados quando seus descartes são despejados indevidamente no meio ambiente.

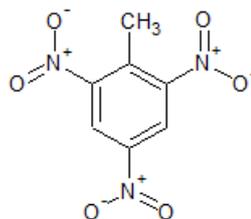


Figura 2 – Molécula de TNT.

Consoante [Falone e Vieira \(2004\)](#), foi com a I Guerra Mundial que deu-se início à produção, estocagem e disposição de explosivos nas instalações militares, sendo intensificado na II Guerra Mundial. Ainda de acordo com os mesmos autores, os explosivos são compostos orgânicos que apresentam nitrogênio em sua estrutura e, quando oxidados, formam pequenas moléculas gasosas, sendo elas N_2 , H_2O e CO_2 . O grau de instabilidade desses compostos permite que, sob ação de uma forte mudança de temperatura, choque elétrico ou impactos mecânicos, se decomponham rápida e espontaneamente liberando grande quantidade de energia na forma de calor e gases, à elevada temperatura e pressão.

Para a formação do TNT é realizada a nitração em 3 etapas do tolueno usando-se uma mistura de ácido nítrico e sulfúrico ([RODRIGUES et al., 2007](#)), como mostrado na [Tabela 1](#). O tolueno possui como grupo ativador uma metila, dessa forma passa a orientar o substituinte, na primeira etapa, nas posições orto ou para em relação a si mesmo ([SOLOMONS; FRYHLE, 2005a](#)).

Tabela 1 – Proporções de ácidos nítrico e sulfúrico utilizadas durante a produção de TNT pelo processo clássico.

	1° Estágio	2° Estágio	3° Estágio
HNO_3 (%)	28	32	49
H_2SO_4 (%)	56	61	49
H_2O (%)	16	7	2

Fonte: [RODRIGUES et al., 2007](#).

A conclusão da terceira etapa de nitração leva, então, à produção do TNT, formando também vários subprodutos como: cinzas ou resíduos minerais; isômeros assimétricos; produtos de oxidação lateral como ácido trinitrobenzóico, nitrofenóis e tetranitrometano; produtos de oxidação do xileno e benzeno, por estes muitas vezes estarem como impurezas no tolueno ([RODRIGUES et al., 2007](#)).

O TNT bruto é purificado por meio de lavagens com água e sulfito de sódio, gerando dois tipos de resíduos: a água amarela (AA) e a água vermelha (AV). Na água amarela encontra-se, em geral, traços de TNT, resíduos de ácido e tolueno, enquanto que na água vermelha encontra-se dinitrotolueno e mononitrotolueno, além de derivados do nitrobenzeno (LUDWICHK *et al.*, 2015).

3.2 REDUÇÃO E ACETILAÇÃO DE NITROAROMÁTICOS

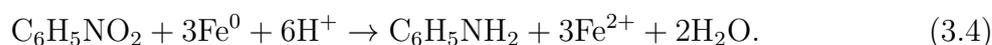
Os compostos nitroaromáticos têm por característica apresentar uma grande resistência à hidrólise, oxidação biológica e ataque químico, dessa forma, torna-se difícil o tratamento desta classe de compostos (RODRIGUES, 2005). Isso acontece porque o grupo NO₂ apresenta uma carga parcial positiva no átomo diretamente ligado ao anel, com isso retira elétrons do carbocátion em desenvolvimento no processo de uma reação e aumenta, conseqüentemente, a carga positiva no anel (SOLOMONS; FRYHLE, 2005a), blindando-o ao ataque oxidativo.

Existem diversos estudos feitos sobre a redução destes compostos (DONG *et al.*, 2010; AGRAWAL; TRATNYEK, 1996; LIU; ZHU; YE, 2012; THOMAS; HERNANDEZ; KUO, 2008), objetivando diminuir os impactos ambientais causados pelos compostos nitrados provenientes dos efluentes das indústrias bélicas. Os produtos obtidos após esse processo de redução dos nitroaromáticos são aminas aromáticas, que apresentam características menos explosivas (KEUM; LI, 2004) e mais biodegradáveis (OH *et al.*, 2005; SUN *et al.*, 2010) do que aqueles primeiros.

Uma das maneiras de reduzir nitroaromáticos é utilizando ferro zero-valente (Fe⁰), em meio ácido. Este processo produz intermediários, dentre os quais são o nitrosobenzeno e a N-fenil-hidroxiamina (DONG *et al.*, 2010). As reações descritas nas equações (3.1) - (3.4) e a Figura 3 ilustram este processo.



Dessa forma, a equação geral para o processo pode ser escrita como:



Durante o processo de redução, o ferro zero-valente (Fe⁰), metálico, é rapidamente oxidado para o íon ferroso (Fe⁺²), o que causa uma dissolução do metal, a corrosão.

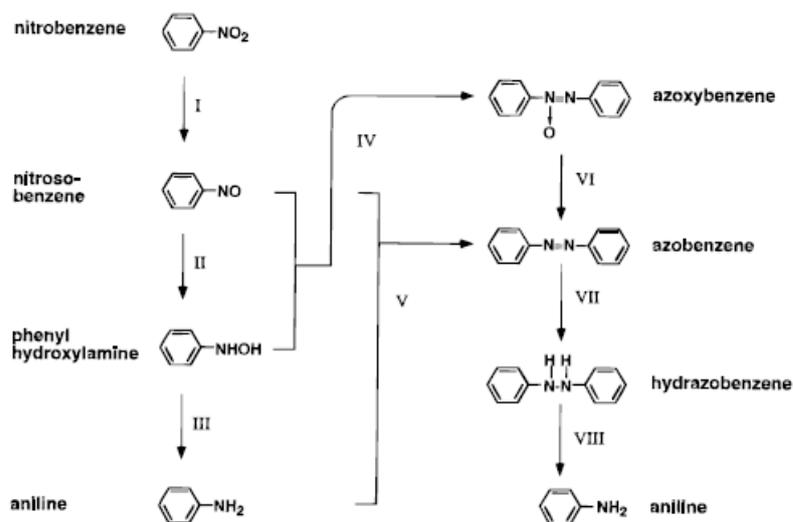


Figura 3 – Diagrama esquemático apresentando os possíveis caminhos para a redução do nitrobenzeno. As setas para baixo (reações I-III e VI-VIII) indicam reações de redução e as setas para a direita (reações IV-V) indica condensação. O caminho predominante de redução do grupo nitro para amino equivalente pode ocorrer sequencialmente passando pelo nitrosobenzeno e fenilhidroxilamina (reações I-III).

Fonte: [AGRAWAL; TRATNYEK, 1996](#).

Na eletroquímica, a corrosão do metal é representada, quando em condições anaeróbias ([AGRAWAL; TRATNYEK, 1996](#)), pela meia reação anódica:



A figura [Figura 3](#) mostra na reação IV a formação do azoxybenzeno, que é um produto de condensação do nitrosobenzeno com a fenilhidroxilamina, apresenta rendimentos consideráveis no processo de redução do grupo nitro presente no nitrosobenzeno ([PIZZO-LATTI; YUNES, 1990](#)). Os produtos seguintes dessa via sintética apresentam reduções mais complicadas até a formação da anilina. ([AGRAWAL; TRATNYEK, 1996](#)).

De acordo com [Souza e Peralta-Zamora \(2005\)](#) a própria lâ de aço comercial pode ser a única fonte de ferro metálico para reações de redução, uma vez que o ferro zero-valente reduz substratos orgânicos mediante a transferência de 2 elétrons, já que o ferro apresenta um grande poder redutivo ($E^0 Fe^0/Fe^{2+}$ 0,440 V). Não obstante, o emprego de outros metais, além do ferro, como por exemplo o zinco e o estanho na redução de compostos nitroaromáticos, também mostram bons resultados, uma vez que há indícios de uso industrial desses metais para a síntese de aminas ([MORRISON; BOYD, 2002](#)). Contudo, o rendimento obtido quando é feita a utilização do ferro metálico é muito alto ([LYONS; SMITH, 1927](#)).

Métodos utilizando-se de bactérias e fungos isolados do solo ([MCCORMICK et](#)

al., 1976) e o uso de diferentes tipos de plantas (PODLIPNÁ; POSPÍŠILOVÁ; VANĚK, 2015) para a redução de TNT e outros nitroaromáticos também apresentam resultados bastantes satisfatórios.

O processo de acetilação de álcoois, tiois e aminas é frequentemente empregado nas metodologias de síntese orgânica por ser de grande eficiência e de baixo custo para a “proteção” destes grupos em processos sintéticos de várias etapas (GREENE; WUTS, 2005). Dessa forma, torna estas substâncias mais resistentes a oxidações e menos reativas em reações de substituições aromáticas. As aminas podem ser acetiladas de diversas formas, como por exemplo através de reação com anidrido acético, cloreto de acila ou ácido acético glacial. Não obstante, estudos tem mostrado rotas alternativas para a acetilação de aminas aromáticas, como mostra Saikia et al., (2016), que fez uso da acetonitrila, e outros autores que estudaram uma metodologia utilizando anidrido acético e $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ (THIRUPATHI, 2007).

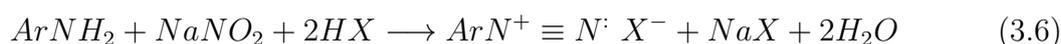
Pacheco et al. (2007) mostrou que é possível realizar a transformação de nitroaromáticos em aminas e acetamidas utilizando raízes tuberosas de *Arracacia xanthorrhiza* e *Beta vulgaris* e um microorganismo.

Borges et al. (2005) utilizou várias reações de acetilação da anilina descritas em livros de química orgânica experimental, fazendo testes em fase aquosa não catalisada e catalisada por bases inorgânicas. Em seu trabalho, o procedimento considerado mais vantajoso foi a acetilação sob baixas temperaturas e em meio aquoso com anidrido acético e acetato de sódio como base, obtendo até 90% de rendimento.

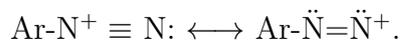
Para acetilação de aminas também são incentivados a fazer uso de ácido tioacético. A vantagem deste método reside no facto de que a acetilação da anilina e homólogos, neste caso, ocorre em baixas temperaturas. A reação ocorre com a liberação de sulfeto de hidrogênio.

3.3 OBTENÇÃO DE CRISTAIS LÍQUIDOS E FÁRMACOS A PARTIR DE DERIVADOS DE NITROAROMÁTICOS.

A obtenção das aminas aromáticas é um dos caminhos para a formação dos azocompostos, que podem ser usados como intermediários na síntese de cristais líquidos (CLs). Azocompostos compostos são caracterizados por uma ligação dupla entre átomos de nitrogênios, mas diferentemente das aminas não apresentam caráter básico. As arilaminas primárias quando reagem com ácido nitroso formam como produto sais de arenodiazônio, estes quando mantidos a baixas temperaturas apresentam certa estabilidade (MORRISON; BOYD, 2002):



em que o primeiro termo à esquerda da seta na reação é uma arilamina primária e o primeiro à direita da seta, o sal de arenodiazônio. O íon diazônio pode ser escrito como um híbrido de ressonância:



A reação de formação do sal arenodiazônio envolve um ácido fraco e instável, o ácido nitroso (HNO_2). Este, é preparado *in situ*, através do uso de nitrito de sódio (NaNO_2) juntamente com uma solução aquosa de ácido forte (SOLOMONS; FRYHLE, 2005b). Para ilustrar essa reação, pode ser feito o uso do ácido sulfúrico:



Os sais de arenodiazônio são merecedores de grande atenção, pois podem ser preparados por quase todas aminas aromáticas primárias, além de reagirem com várias classes de compostos.

Quando em condições apropriadas os sais de diazônio regem com certos compostos aromáticos e geram produtos conhecidos por azo compostos, cuja fórmula geral é escrita como:



Por serem eletrófilos fracos, os íons arenodiazônio são capazes de reagir com compostos aromáticos altamente reativos, como por exemplo o fenol, e desta reação ocorre a produção de compostos *azo*. Quando essa substituição eletrofílica aromática ocorre, denomina-se de reação de acoplamento *diazo*, que quando acontece entre derivados de fenóis e da anilina, observa-se o direcionamento com grande exclusividade na posição para, quando esta encontra-se disponível, se não, o acoplamento ocorre na posição orto. Em geral, acoplamentos com fenóis ocorrem em soluções um tanto alcalinas e com aminas em soluções fracamente ácidas (MORRISON; BOYD, 2002).

Um outro método para a obtenção de um composto azo ocorre a partir do próprio nitrobenzeno (BIGELOW; ROBINSON, 1942). A Figura 4 ilustra este procedimento.

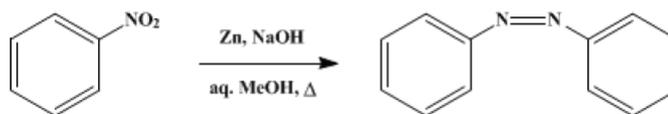


Figura 4 – Procedimento para a obtenção de um composto azo a partir do nitrobenzeno.

Fonte: BIGELOW; ROBINSON, 1942.

Nesse procedimento o nitrocomposto é colocado para reagir, sob aquecimento, com pó de zinco e hidróxido de sódio em uma solução de metanol.

Alguns exemplos mais comuns de compostos azo são os corantes, como o vermelho de metila, carmoisina e a benzidina.

A síntese de um cristal líquido pode ser iniciada a partir de um nitroazobenzeno. [Cristiano et al. \(2014\)](#), traz uma metodologia de síntese em múltiplas etapas para a obtenção de um CL do tipo 4-(alcóxi)-4'-nitroazobenzeno 5a-b ([Figura 5](#)).

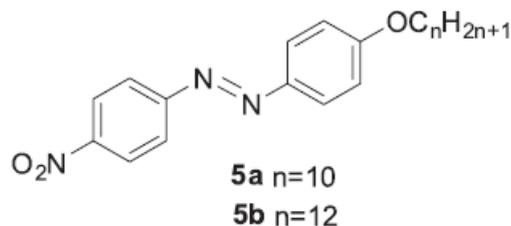


Figura 5 – Molécula de um cristal líquido do tipo 4-(alcóxi)-4'-nitroazobenzeno 5a-b.

Fonte: [CRISTIANO et al., 2014](#).

Os nitroaromáticos também se mostram presentes na síntese de fármacos. O paracetamol e fenacetina são dois analgésicos que podem ser sintetizados a partir do nitrobenzeno. A [Figura 6](#) mostra um esquema para a síntese do paracetamol, da fenacetina e, também, da dulcina, que é um edulcorante.

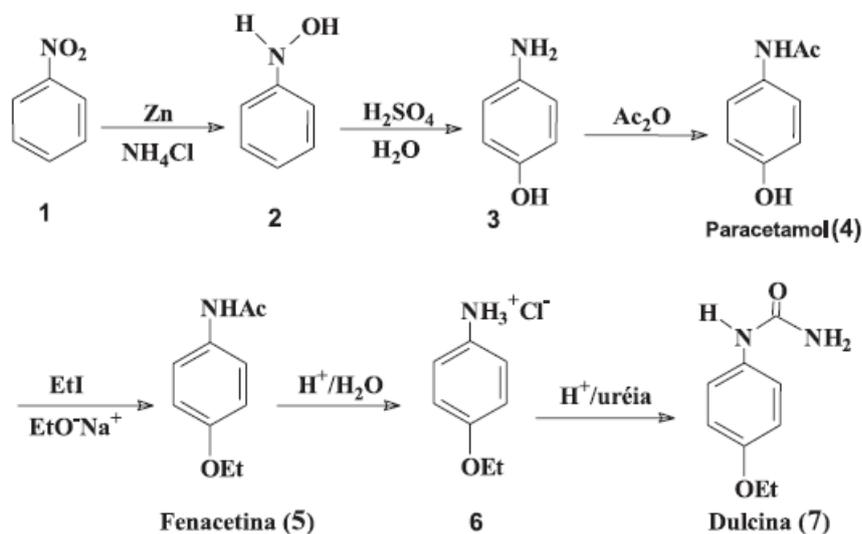


Figura 6 – Esquema da síntese do paracetamol (4), da fenacetina (5) e da dulcina (7) a partir do nitrobenzeno (1)

Fonte: [BAPTISTELLA; GIACOMINI; IMAMURA, 2003](#).

O processo de síntese do paracetamol inicia-se com a redução do nitrobenzeno utilizando zinco metálico como catalisador e após duas etapas obtém-se o paracetamol. Em seguida, através da reação de Williamson, obtém-se a fenacetina. A dulcina é obtida quando a fenacetina é submetida a hidrólise ácida e, posteriormente, tratada com uréia.

3.4 AS TÉCNICAS

Esta seção tem por objetivo fazer uma breve introdução sobre as técnicas que foram utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. Primeiramente será abordada a técnica de infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), em seguida será explicado alguns conceitos sobre a cromatografia, focando a cromatografia em camada fina e a cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas, e, para finalizar, será exposto um método clássico de extração, a extração líquido-líquido, também chamada de extração por solvente.

3.4.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A absorção de frequências de radiação eletromagnética na região do infravermelho é observada em quase todos os compostos que apresentam ligações covalente, podendo ser de natureza orgânica ou inorgânica (PAVIA et al., 2013).

A luz visível se encontra na região do espectro eletromagnético em que o comprimento de onda (λ) começa em 400 nm e vai até 800 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$). A região do infravermelho dentro desse espectro está localizada em comprimentos de onda maiores do que a luz visível e menores do que as ondas de rádio. A maior parte do interesse dentro da química orgânica está limitada entre 4000 e 400 cm^{-1} (SILVERSTEIN et al., 2006). A Figura 7 mostra a relação do espectro do infravermelho vibracional, que abrange a faixa de $2,5 \mu\text{m}$ até $15 \mu\text{m}$ ($1 \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$), com outras regiões peculiares do espectro eletromagnético.

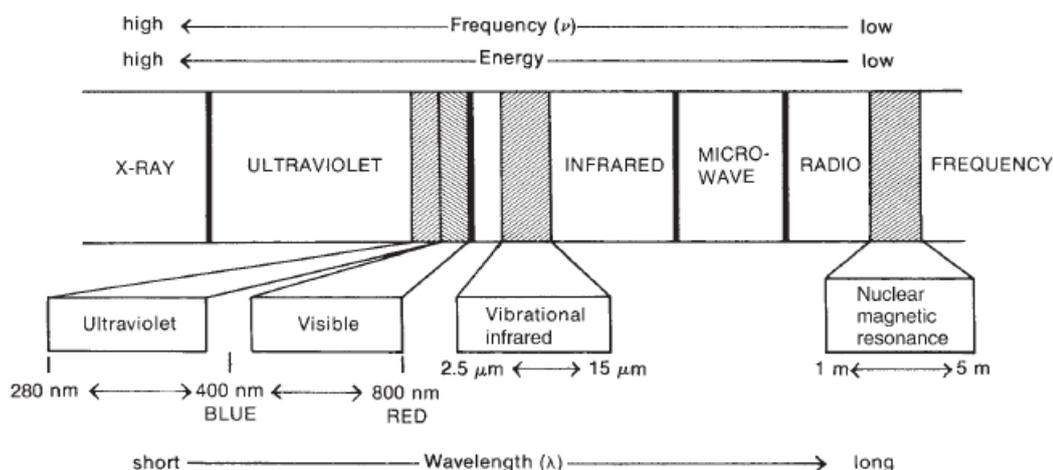


Figura 7 – Porção do espectro eletromagnético mostrando a relação entre a radiação do infravermelho vibracional e a de outros tipos de radiação.

Fonte: PAVIA et al., 2013.

Quando as moléculas absorvem radiação eletromagnética, ou seja, energia, elas são

excitadas, e passam de um estado de menor energia para um de maior energia. O processo de absorção de radiação infravermelha é como qualquer outro processo de absorção, ele é quantizado. A absorção de radiação no infravermelho só acontecerá quando houver ligações com momento de dipolo que variam em função do tempo, isto quer dizer que nem todas as ligações em uma molécula serão capazes de absorver energia nessa faixa (PAVIA et al., 2013).

As vibrações que as moléculas apresentam podem ser de dois tipos: estiramento e flexão ou dobramento. Esta caracteriza-se, basicamente, pela variação do ângulo de ligação entre os átomos e aquela é um movimento ritmado ao longo do eixo da ligação, onde a distâncias entre os átomos diminuem e aumentam.

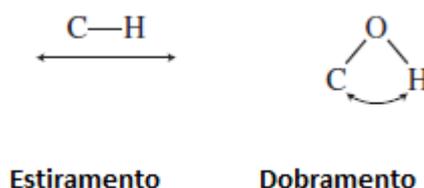


Figura 8 – Exemplo das formas de vibração do tipo estiramento e dobramento.

Fonte: PAVIA et al., 2013.

Para a interpretação dos espectros é muito comum o uso de uma tabela de correlação, em que mostram o tipo de vibração e a frequência em cm^{-1} que elas ocorrem.

3.4.2 Cromatografia

A cromatografia representa um papel importante nos métodos mais modernos de análise, isto porque apresenta grande facilidade de realizar separação, identificação e quantificação de substâncias químicas. Ela pode atuar por si mesma ou em conjunto com outras técnicas, como por exemplo a espectrometria de massas (COLLINS; BRAGA; BONATTO, 1997).

Segundo a definição, cromatografia é um método físico-químico de separação que tem como fundamento a migração diferencial dos componentes de uma mistura entre duas fases que mantêm contato íntimo. Uma dessas fases leva o nome de fase estacionária, justamente por se manter imóvel. A outra fase, que se move através dessa primeira, é a fase móvel.

No início do século XX, Mikhael Semenovitch Tswett fez uso dos termos “cromatografia”, “cromatograma” e “método cromatográfico” em dois de seus trabalhos, nos quais descrevia processos de separação (COLLINS, 2009). A origem dessas palavras utilizadas por Tswett é grega, “chrom” significa cor e “graphie”, escrever. Embora o processo não dependa da cor, Tswett em seus trabalhos no ano de 1906, meticulosamente deixou claro

que a separação não era dependente da cor e sim das interações das substâncias, *coloridas ou não*, com a fase estacionária através do processo de adsorção (COLLINS, 2009).

Com o desenvolvimento e aperfeiçoamento da técnica de cromatografia esta passou a ser utilizada de diversas formas. Por isso, faz-se necessário uma classificação das diferentes modalidades de cromatografia. Os critérios mais comuns são aqueles relacionados à técnica empregada, ao mecanismo de separação e às várias fases utilizadas.

A cromatografia em camada delgada (CCD) envolve uma fase estacionária sólida que pode ser sílica, alumina ácida, básica ou neutra, celulose (quando a cromatografia é realizada em papel), poliamidas e “sephadex”, e, uma fase móvel líquida. Logo, é uma técnica de adsorção líquido-sólido e a separação ocorre pela diferença de afinidade dos componentes presentes em uma mistura pela fase estacionária.

A CCD por ser um método simples e econômico é predominantemente escolhida para acompanhar reações orgânicas (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998). Nesta técnica tem-se como parâmetro o fator de retenção (Rf), o qual é definido pela razão entre a distância percorrida pela substância em questão e a distância percorrida pela fase móvel. Os Rf que se encontram entre 0,4 e 0,6 são considerados ideais, pois as substâncias não ficaram totalmente retidas na fase móvel e nem na fase estacionária.

Em geral, neste tipo de cromatografia o material adsorvente encontra-se depositado sobre vidro, alumínio ou filme plástico. As amostras a ser analisadas devem ser aplicadas aproximadamente a 1 cm da base inferior da placa com o auxílio de um capilar (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998).

Após o processo de eluição, como a maioria dos compostos orgânicos são incolores, é necessário que se faça o uso de reveladores para a análise dos resultados. Para tal, existem processos destrutivos e não destrutivos. Os métodos mais comuns não destrutivos são a utilização de placas com a fase estacionária fluorescente e o uso de iodo (DEGANI; CASS; VIEIRA, 1998). No primeiro caso utiliza-se luz ultravioleta para revelar os compostos e no segundo caso a placa é colocada em um cuba ou um recipiente contendo iodo molecular e este por sofrer sublimação complexa-se com compostos insaturados e a placa contendo as substâncias a serem analisadas mostrará pontos amarronzados. Já os processos destrutivos tem como base a oxidação dos compostos sobre a placa.

A cromatografia a gás (CG) é uma das técnicas de maior utilidade para a separação e análise de substâncias voláteis que não se decompõem. Dentre os modos de utilização destacam-se o teste de pureza de um composto e a separação dos componentes de uma mistura. Não obstante, em alguns casos ela serve para identificar compostos. Neste tipo de cromatografia a amostra é inserida no equipamento através de um sistema de injeção que a coloca em uma coluna contendo a fase estacionária. Com o uso de temperaturas adequadas no local da injeção a amostra é vaporizada e de acordo com as propriedades da fase estacionária e da amostra, as substâncias ficam retidas por um determinado tempo e alcançam a saída da coluna em diferentes tempos. Neste ponto, um detector adequado faz

a detecção, quantificação e em alguns casos até mesmo a identificação destas substâncias. De maneira geral, uma corrente de gás (fase móvel) passa com fluxo contínuo pela coluna e assim que amostra vaporizada é inserida nessa corrente de gás ela é arrastada através da coluna. Esse gás, o gás de arraste, deve ser um gás inerte.

O alto poder de resolução da cromatografia gasosa torna possível a análise de dezenas de substâncias e sua sensibilidade, chegando até mesmo a detectar cerca de 10^{-12} g, é um dos principais motivos de seu uso ser bastante acentuado (COLLINS; BRAGA; BONATTO, 1997). Esta técnica permite análises qualitativas e quantitativas. As análises qualitativas baseiam-se na velocidade que cada componente passa pela coluna, utilizando como parâmetro o tempo de retenção (Tr). O tempo de retenção de uma substância é o tempo gasto desde o momento em que a amostra é injetada, até o momento em que o maior número de moléculas da substância sai do sistema cromatográfico e é detectado. A análise quantitativa relaciona-se com a área formada sob os picos no cromatograma, uma vez que o sinal enviado pelo detector é proporcional à concentração das substâncias presentes na amostra.

Uma variante recente da cromatografia a gás é aquela que utiliza como detector o espectrômetro de massa acoplado (PAVIA et al., 2009). Logo que a amostra deixa a coluna ela é introduzida na câmara de ionização do espectrômetro. Nesta câmara as moléculas contidas no gás são transformadas em íons. Estes são acelerados e atravessam o analisador de massas. Dessa forma, cada fração que elui da coluna tem seu espectro de massa determinado. Esse tipo de equipamento, em geral, contém uma biblioteca de padrões de espectro de massas na memória do computador, portanto, se os compostos já forem conhecidos eles podem ser identificados através de comparação.

3.4.3 Extração por Solvente

Quando um soluto de um solvente migra para outro solvente ocorre um processo denominado de extração. Isto acontece porque esse soluto apresenta maior afinidade pelo segundo solvente do que pelo primeiro, em outras palavras, devido a sua polaridade. Uma característica importante deste processo é que os dois solventes devem ser imiscíveis, de modo que formem duas fases ou camadas.

Na Figura 9 é possível ver um exemplo de extração. Nesse processo muitas vezes utiliza-se o funil de separação. Nele é adicionado o primeiro solvente contendo uma mistura de moléculas. Em seguida adiciona-se o segundo solvente. Então, fecha-se o funil e inicia-se um processo de agitação, não muito vigorosa para evitar, quando possível, a formação de emulsão, e, logo após, o funil é colocado em repouso para que ocorra a separação das fases. A extração termina quando uma das fases é coletada abrindo-se a torneira do funil.

O processo de agitação faz com que o soluto se distribua entre as duas fases líquidas. Uma vez que estas fases se separam ocorre um equilíbrio, tal que a razão das concentrações



Figura 9 – Processo de extração. Em “A”, é introduzido o solvente 1 que contém uma mistura de moléculas (brancas e pretas). Em “B”, o solvente 2 (sombreado), após a agitação, contém a maior parte das moléculas brancas, as quais foram extraídas para o novo solvente. Em “C”, com a remoção da fase inferior, tem-se a mistura parcialmente separada.

Fonte: [Pavia et al., 2009](#).

do soluto em cada camada torna-se uma constante. O coeficiente de distribuição (K) é o nome dado à esta constante e é definido como

$$K = \frac{C_2}{C_1}$$

em que C_1 e C_2 são as concentrações no equilíbrio, expressas em gramas por litro ou miligramas por mililitro do soluto X no solvente 1 e no solvente 2, respectivamente. É importante deixar claro que essa relação independe das quantidades dos dois solventes misturados, dependendo apenas da natureza dos solventes utilizados ([PAVIA et al., 2009](#)).

A primeira extração não irá separar toda a mistura, ou seja, nem todo soluto deixará o solvente 1 e passará para o solvente 2, isto pode ser observado na [Figura 9](#) quando ainda encontra-se moléculas brancas no solvente removido no béquer e moléculas pretas no solvente que continua no funil. Por isso, é aconselhável realizar várias extrações utilizando pequenas quantidades de solvente do que apenas uma com grande quantidade de solvente.

Quando um dos solventes é orgânico e o outra é a água, o primeiro pode absorver pequenas quantidades desta outra, mesmo a solubilidade da água no solvente sendo pequena. Um método para remover a água é fazendo o uso de um agente secante, um sal anidro capaz de reter água. Para isso, o agente secante é colocado diretamente na solução, onde ele adiciona moléculas de água e torna-se hidratado ([PAVIA et al., 2009](#)). A [Tabela 2](#) apresenta os agentes secantes mais comuns e suas características quanto a

forma hidratada, a capacidade de água removida por unidade de agente secante, a inteireza, que relaciona a quantidade de água que fica em equilíbrio com o agente secante, a velocidade de ação e, traz também, seus usos mais corriqueiros.

Tabela 2 – Agentes secantes comuns e suas características.

	Acidez	Hidratado	Capacidade	Inteireza	Velocidade	Uso
Sulfato de magnésio	Neutro	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Alto	Médio	Rápido	Geral
Sulfato de sódio	Neutro	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Alto	Baixo	Médio	Geral
Cloreto de cálcio	Neutro	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Baixo	Alto	Rápido	Hidrocarbonetos e Halogenetos
Sulfato de cálcio	Neutro	$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	Baixo	Alto	Rápido	Geral
Carbonato de potássio	Básico	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ e $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Médio	Médio	Médio	Aminas, Ésteres, Cetonas

Fonte: PAVIA et al., 2009.

Em geral, para grande escala utiliza-se de um Erlenmeyer como recipiente para efetuar o procedimento de secagem. Já quando a operação é em pequena escala, é comum o uso de um frasco cônico ou mesmo de um tubo de ensaio.

4 METODOLOGIA

4.1 ENSAIOS

Esta seção irá tratar dos procedimentos de síntese da acetanilida, da p-nitroacetanilida, da p-nitroanilina e do p-(4-nitrobenzenoazo)-fenol, que foram utilizados como testes preliminares para subseqüentes reações de acetilação envolvendo a água vermelha. Estas sínteses foram realizadas seguindo a metodologia proposta por [Cristiano et al., \(2014\)](#).

4.1.1 Síntese da Acetanilida

Em um béquer de 100 mL, foram adicionados 3,5 mL (0,04 mol) de anilina, 1,1 g (0,01 mol) de acetato de sódio e 4,0 mL (0,07 mol) de ácido acético. Sob agitação constante, anidrido acético (5,0 mL, 0,05 mol) foi adicionado, em pequenas porções. Após 10 min, a mistura resultante foi vertida sobre 120 mL de água gelada. Os cristais formados foram coletados por filtração a vácuo e colocados em dessecador até o dia seguinte.

4.1.2 Síntese da p-nitroacetanilida

Em um béquer de 50 mL, foram adicionados 3,34 g (0,025 mol) de acetanilida, 4,6 mL (0,08 mol) de ácido acético glacial e 9,6 mL de H₂SO₄. A solução resultante foi resfriada entre 0 e 5 °C, em banho de gelo. Separadamente, em outro béquer, foi preparada uma solução nitrante, composta de 2,2 mL (0,05 mol) de HNO₃ e 1,4 mL de H₂SO₄. Esta solução foi resfriada entre 0 e 5 °C e, em seguida, adiciona-se lentamente sobre a solução ácida de acetanilida, com agitação constante e evitando que a temperatura no meio reacional ultrapassasse 10 °C. Após adição, a mistura foi deixada em repouso por 30 min à temperatura ambiente. Posteriormente, esta foi vertida sobre uma mistura de gelo/água (70 mL) e o precipitado amarelo foi filtrado, sob vácuo. O produto bruto foi recristalizado em etanol e deixado no dessecador.

4.1.3 Síntese da p-nitroanilina

Em balão de fundo redondo de 50 mL, equipado com condensador, foram adicionados 0,635 g (3,48 mmol) de p-nitroacetanilida e 5 mL de uma solução aquosa 70% de H₂SO₄. A mistura resultante foi refluxada por 25 min. Após esfriar, o meio reacional foi vertido sobre 30 mL de água fria em um béquer. A solução avermelhada foi filtrada com papel pregueado para eliminar impurezas sólidas presentes. Para precipitar a p-nitroanilina, o pH do meio foi ajustado para 13 com adição cuidadosa de solução de

NaOH 6 mol/L. Os cristais foram coletados por filtração a vácuo, lavando-os com água fria. O sólido amarelo escuro foi deixado no dessecador.

4.1.4 Síntese do p-(4-nitrobenzenoazo)-fenol

Como o rendimento da etapa anterior não foi o esperado, deu-se continuidade com a síntese apenas para verificar a formação do p-(4-nitrobenzenoazo)-fenol. Dessa forma a adição dos reagentes não respeitou a estequiometria da reação. O procedimento seguido foi: em um béquer de 100 mL adicionou-se a pequena quantidade de p-nitroanilina formada na etapa anterior (menos de 0,5 g), 2 mL de H_2SO_4 e 10 mL de água. Resfriou-se a solução resultante até 5°C e com o auxílio de um bastão de vidro a solução foi mantida sob agitação constante. Uma solução gelada de NaNO_2 (0,69 g) em 2 mL de água foi adicionada lentamente, tomando cuidado para que a temperatura do meio reacional não ultrapassasse o limite de 10°C . Uma solução de 0,94 g de fenol em 5 mL de $\text{NaOH}_{(aq)}$ 1 mol/L foi adicionada na suspensão formada e foi mantida a 5°C em um béquer de 100 mL. Manteve-se uma agitação constante por 5 minutos, sob banho de gelo. Os cristais formados foram coletados por filtração a vácuo.

4.2 TESTES UTILIZANDO A ÁGUA VERMELHA

Após verificação dos processos sintéticos utilizados na [seção 4.1](#), foram realizados alguns testes com a água vermelha, que foi gentilmente cedida pela Indústria de Material Bélico do Brasil (IMBEL), objetivando obter nitroaromáticos, reduzi-los e realizar o procedimento de acetilação em meio aquoso.

4.2.1 Obtenção e redução dos nitroaromáticos

Em um béquer de 50 mL foram colocados 10 mL da amostra da água vermelha. Em uma capela, este béquer foi colocado sobre uma chapa de aquecimento e manteve-se a temperatura de 80°C para que toda a água presente fosse evaporada. Em seguida, em um béquer de 250 mL colocou-se 1,9139 g do resíduo sólido-pastoso obtido da etapa anterior juntamente com 31,5 mL de ácido acético 5% e 2,9446 g de palha de aço. A reação ocorreu com o auxílio de ultrassom por aproximadamente 120 minutos. Após este período foi realizada uma filtração, para retirar a palha de aço presente no meio, fazendo algumas lavagens com pequenas porções de ácido acético 5% quando necessário.

4.2.2 Processo de extração

✓ Primeira Tentativa:

No procedimento de extração das aminas aromáticas formadas anteriormente em meio aquoso, utilizou-se uma mistura de éter etílico/hexano (1:1) e o método de extração por solvente ([subseção 3.4.3](#)), onde utilizou-se de um funil de separação de 125 mL. A amostra e o solvente foram colocados no funil de separação na proporção de 1:1 e agitados por 2 minutos, abrindo a válvula do funil algumas vezes durante o processo, para que liberar os gases formados, e esperou-se decantar para coletar a fase orgânica.

✓ Segunda Tentativa:

No funil de separação, foram misturados na proporção de 1:1 tolueno e a amostra. Realizou-se o mesmo procedimento descrito na Primeira Tentativa.

✓ Terceira Tentativa:

No processo de extração foi usada a Solução Tampão de Kolthoff, que foi preparada com 50 mL de carbonato de sódio 0,1 mol/L, 10 mL de solução de HCl 0,1 mol/L e 40 mL de água destilada ([MORITA; ASSUMPCÃO, 1995](#)).

Na tentativa de extrair os nitroaromáticos reduzidos na etapa anterior, utilizou-se o procedimento de extração líquido-líquido, da seguinte forma: para 20 mL da amostra, adicionou-se, em um funil de separação de 125 mL, 50 mL da solução tampão de Kolthoff juntamente com 30 mL de diclorometano e agitou-se por dois minutos, fazendo algumas pausas para abrir a válvula do funil para liberar os gases formados. Esperou-se até que houvesse a separação das fases e coletou-se a fase orgânica, a mais densa. Em seguida, foram adicionados mais 30 mL de diclorometano e repetiu-se o processo. Esse procedimento foi reproduzido por quatro vezes. Na amostra extraída foi adicionado uma pequena quantidade de sulfato de magnésio anidro para reter a água residual e submeteu à filtração.

4.2.3 Derivatização das aminas em água

Foi feita a derivatização de 1,22 g da amostra extraída utilizando o mesmo procedimento para a síntese da acetanilida, descrito na [subseção 4.1.1](#), com algumas adaptações conforme necessário. As quantidades de acetato de sódio, ácido acético, anidrido acético utilizados foram 0,55 g, 2,0 mL, 2,5 mL, respectivamente.

4.2.4 Análise por CCD

Em uma placa com dimensões aproximadas de 10 cm x 5 cm, com a fase estacionária sendo sílica, aplicou-se a amostra acetilada juntamente com a acetanilida preparada na [subseção 4.1.1](#), que foi usada como padrão. Para a aplicação, solubilizou-se a amostra acetilada em metanol e a acetanilida em acetato de etila. A eluição ocorreu em um frasco

de vidro, simulando uma cuba cromatográfica, e, como eluente utilizou-se uma mistura de 1:1 de acetato de etila e hexano. O revelador utilizado foi o iodo.

4.3 ANÁLISES POR INFRAVERMELHO

Para a determinação das funções orgânicas e caracterização dos materiais obtidos em cada etapa de síntese, foi utilizado neste trabalho um espectrômetro de infravermelho (IV) da marca Perkin Elmer, modelo Frontier, utilizando a técnica de RTA (Refletância Total Atenuada), que de acordo com [Pavia et al. \(2013\)](#) é o melhor método para obter espectros de amostras sólidas. A faixa de transmitância utilizada é compreendida entre 400 a 4000 cm^{-1} e resolução de 2 cm^{-1} com um número de acumulações de 32 varreduras para cada espectro.

4.4 CONDIÇÕES CROMATOGRÁFICAS

Para a realização da análise em CG/MS, o equipamento e suas condições foram as seguintes: Cromatógrafo Gasoso (CG) Varian 430, com coluna VF-5 ms (30 m x 0,25 mm D.I x 0,25 μm de filme) acoplado a um detector de massas de baixa resolução. Cromatógrafo Gasoso Varian 431/CP-3800 acoplado a um detector de massa Varian 210 ion trap MS, faixa de aquisição: 50-250 u; energia de ionização: 70 eV; modo de aquisição normal (impacto de elétrons; transferline coluna/MS a 200 °C; íon trap à 170 °C. O forno foi programado para uma temperatura inicial de 50 °C (1 min), 60 °C 3 °C/min (4,33 min), 240 °C 3,5 °C/min (14,5 min). O gás de arraste hélio (6,0 analítico) manteve o fluxo constante igual a 1,2 mL/min.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos pra cada processo sintético descrito no [Capítulo 4](#). Devido a alta solubilidade e difícil extração de nitros e aminas aromáticas presentes na água vermelha, optou-se pelos testes preliminares com reagentes conhecidos para subseqüentes reações de redução e acetilação em meio aquoso.

5.1 ENSAIOS COM REAGENTES PUROS

5.1.1 Acetanilida

A síntese da acetanilida, também denominada por N-fenilacetamida, é ilustrada na [Figura 10](#):

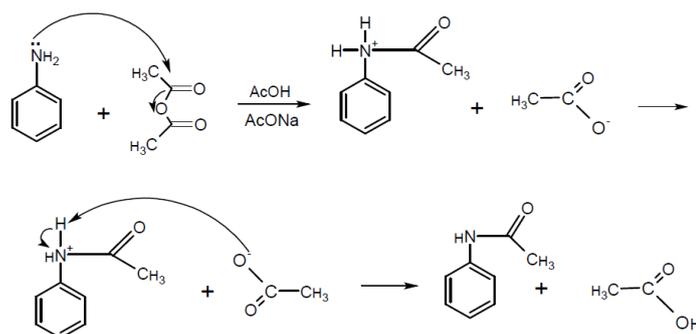


Figura 10 – Mecanismo da reação de síntese da acetanilida a partir da anilina

Como pode ser observado, ocorre um processo de acetilação, com o intuito de “proteger” o grupo funcional amino. As aminas acetiladas são menos susceptíveis a oxidações, portanto, menos reativas. Uma maneira de reverter o processo e obter novamente a anilina é através da hidrólise ácida ou básica. Para que a reação de proteção ocorra, é necessário um meio tamponado, ou seja, uma solução que é capaz de manter o pH do meio constante e, assim, dar condições para que a reação ocorra ([MORRISON; BOYD, 2002](#)). O ácido acético e o acetato de sódio fazem o papel de solução tampão para esta reação, e dessa forma impedem que a anilina seja protonada.

Uma vez preparada a acetanilida, esta foi caracterizada por espectroscopia de infravermelho e cromatografia gasosa acoplada ao detector de massas. O espectro de infravermelho da acetanilida, mostrado na [Figura 11](#), apresentou um pico em 3292 cm^{-1} , sendo característica de vibrações de estiramento de N-H. Em 1662 cm^{-1} é notado um pico intenso, o qual foi atribuído ao grupamento carbonila ($\text{C}=\text{O}$) presente na estrutura das amidas. Este pico, em geral, aparece como o mais intenso do espectro ([PAVIA et al.](#),

2013). Os outros dois picos mais importantes para a caracterização do composto são os em 756 e 694 cm^{-1} . Estes indicam um anel aromático monossustituído, o que poderá confirmar a presença da acetanilida.

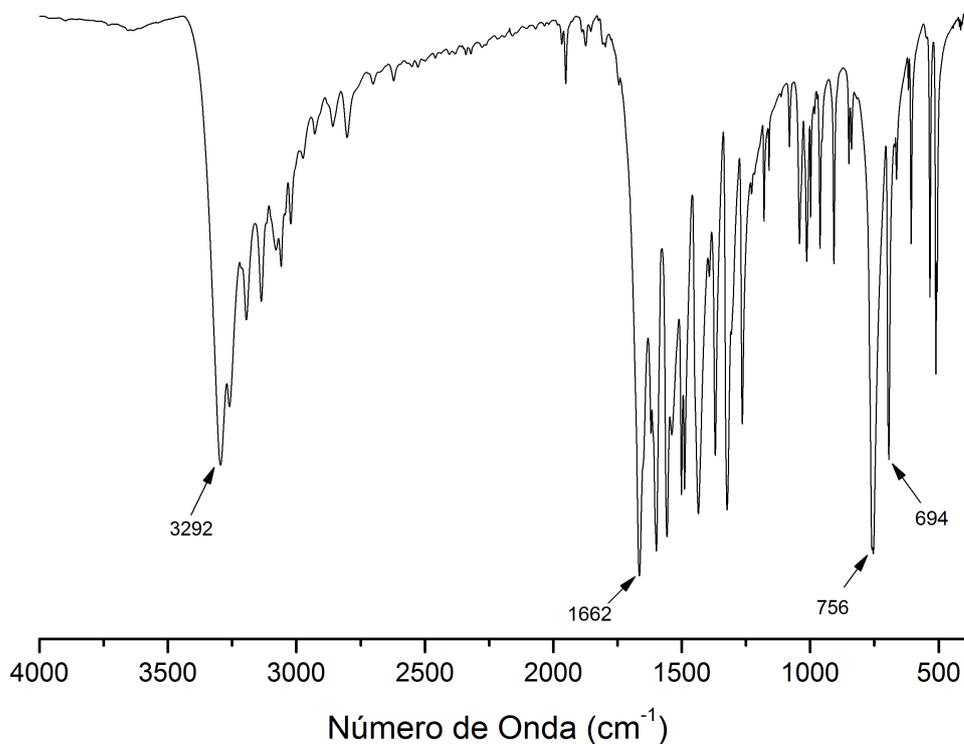


Figura 11 – Espectro de infravermelho obtido para a acetanilida sintetizada.

A cromatografia gasosa acoplada com espectrômetro de massas ajudou na confirmação da síntese da acetanilida. A Figura 12 mostra o cromatograma para a mesma, o qual é caracterizado pela presença de um único pico com o tempo de retenção de 6,05 minutos.

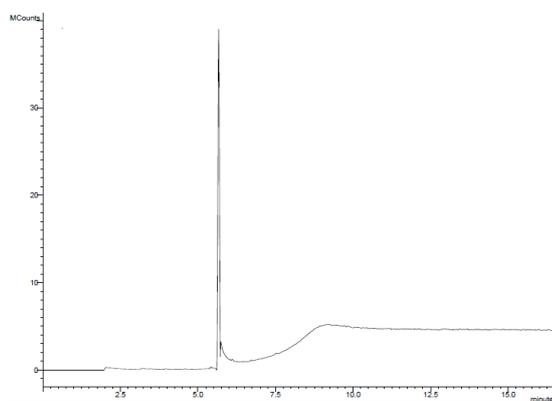


Figura 12 – Cromatograma da acetanilida.

O espectro de massas da amostra (Figura 13), onde espectro superior é o do composto da amostra e o inferior o padrão obtido através da biblioteca NIST, apresentou como pico base $m/z = 93$ (fragmento de maior intensidade) e outros fragmentos com $m/z = 135$ (íon molecular), 94, e 92. A comparação do espectro da amostra com o padrão permite confirmar a síntese da acetanilida.

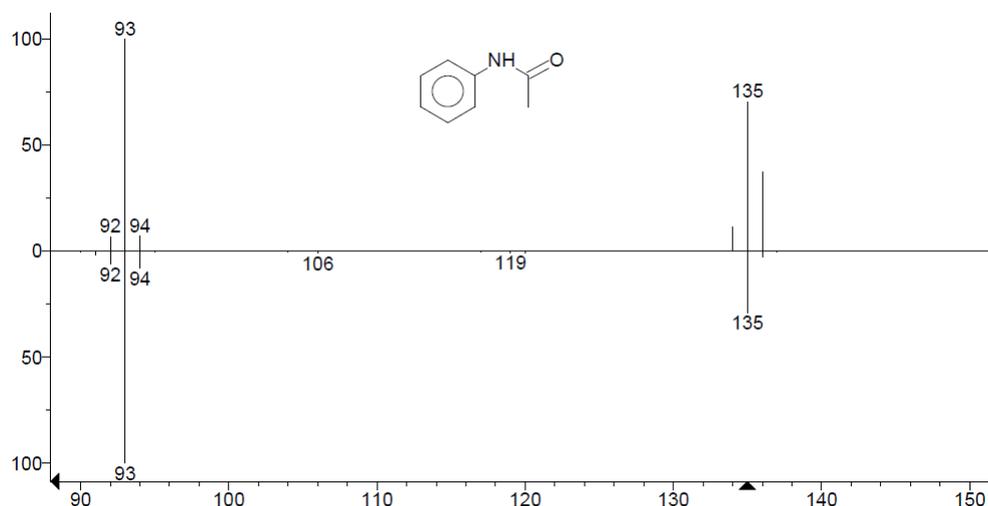


Figura 13 – Espectro de massas da acetanilida.

5.1.2 p-nitroacetanilida

O mecanismo de nitração eletrofílica aromática, demonstrado na Figura 14, ajuda a compreensão da síntese da p-nitroacetanilida a partir da acetanilida. Na etapa 1 ocorre a formação do íon nitrônio, que é uma molécula altamente instável. O íon nitrônio, na etapa 2, reage com o anel aromático na posição para, uma vez que o grupo amina acetilado na posição 1 do anel atua como ativador do anel aromático. Por fim, na etapa 3, o íon hidrogenossulfato recupera um hidrogênio e reconstitui-se na forma de ácido sulfúrico, o catalisador da reação.

Na Figura 15 tem-se o espectro de infravermelho para a amostra da p-nitroacetanilida. Em 3279 cm^{-1} encontra-se a vibração de estiramento N-H, a qual está levemente deslocada em relação ao espectro da acetanilida (Figura 11). Outras vibrações importantes observadas neste espectro e que caracterizam a presença do grupo nitro são aquelas em 1503 e em 1351 cm^{-1} . A primeira é devido a vibração assimétrica de estiramento do grupo NO_2 e a segunda refere-se ao estiramento simétrico deste grupo. O pico referente à vibração da carbonila foi observado levemente deslocado, em relação ao espectro da acetanilida, e aparece em 1662 cm^{-1} .

O resultado obtido da análise por cromatografia gasosa, mostrado na Figura 16, apresentou um pico no tempo de retenção em 7,78 minutos referente à p-nitroacetanilida. Podem ser verificados no cromatograma outros picos em outros tempos de retenção, o

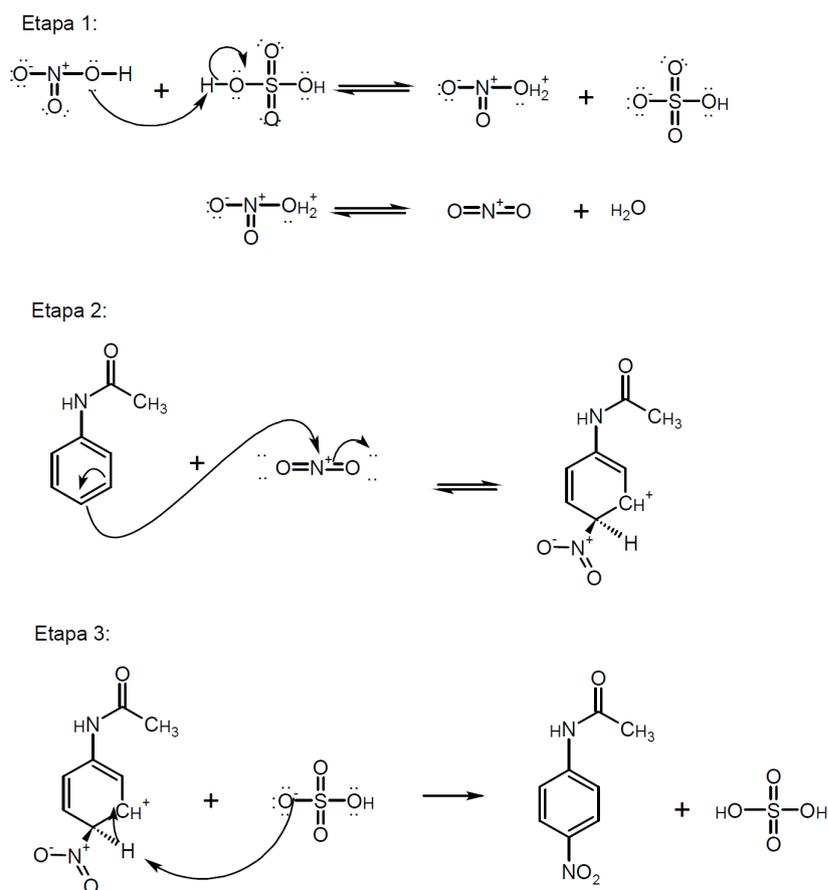


Figura 14 – Mecanismo da reação de síntese da p-nitroacetanilida a partir da acetanilida

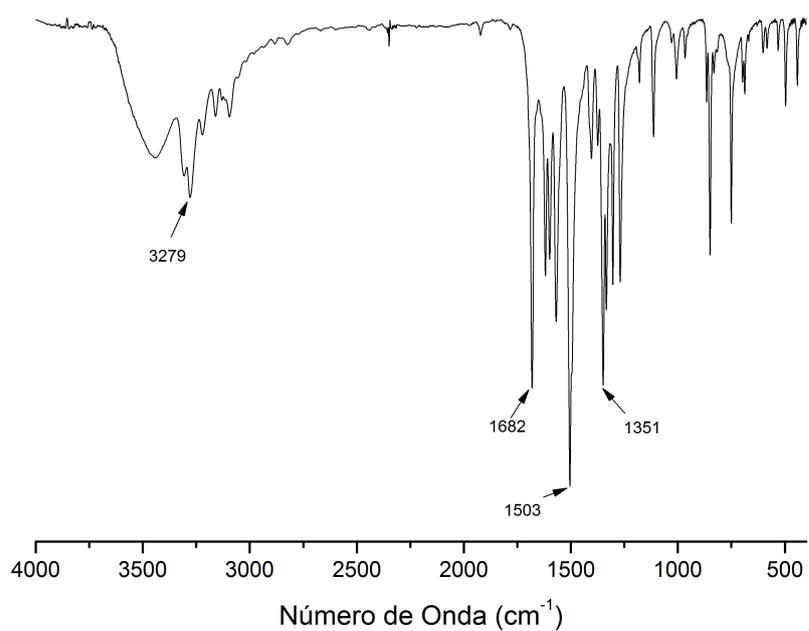


Figura 15 – Espectro de infravermelho da p-nitroacetanilida.

que sugere a formação de minoritária de outros compostos, uma reação não completa ou decomposição da coluna do cromatógrafo.

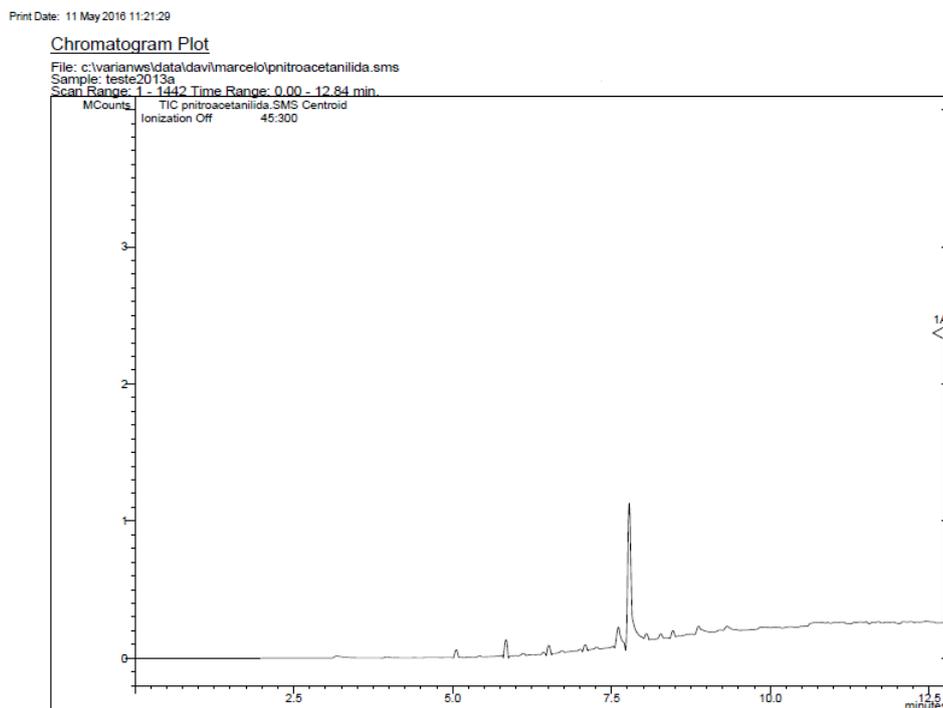


Figura 16 – Cromatograma da amostra de p-nitroacetanilida.

Através da análise do espectrômetro de massas, encontrou-se como pico base a razão $m/z = 138$ e o pico do íon molecular em $m/z=180$. Outras razões m/z relevantes encontradas foram: 108, 92, 80 e 65. Quanto ao pico em $m/z = 138$, ele é referente saída do grupo acetil ($m/z = 43$) e a adição de um hidrogênio ao átomo de nitrogênio, sendo este o fragmento mais estável. Em $m/z = 92$ tem-se a saída do grupo nitro e originando um cátion composto pela molécula de benzeno ligada a um NH. A Figura 17 ilustra o espectro de massas da p-nitroacetanilida. A biblioteca NIST mostrou uma probabilidade de 85% de chance do composto ser a p-nitroacetanilida.

5.1.3 p-nitroanilina

Com a confirmação da síntese da p-nitroacetanilida, o processo de desproteção do grupo amina foi iniciado, ou seja, o processo de desacetilação. Este, envolveu aquecimento para que a amida, presente na estrutura da molécula, sofresse hidrólise ácida. O mecanismo da reação de desacetilação é mostrado na Figura 18.

O mecanismo ilustrado na Figura 18, mostra na primeira etapa a protonação do oxigênio do grupo carboxila e, conseqüentemente, a ativação do carbono do mesmo grupo. A água que está no meio atua como nucleófilo reage com o carbono da carboxila. Em seguida, o nitrogênio ligado ao carbono carboxílico, por meio de um rearranjo, captura um

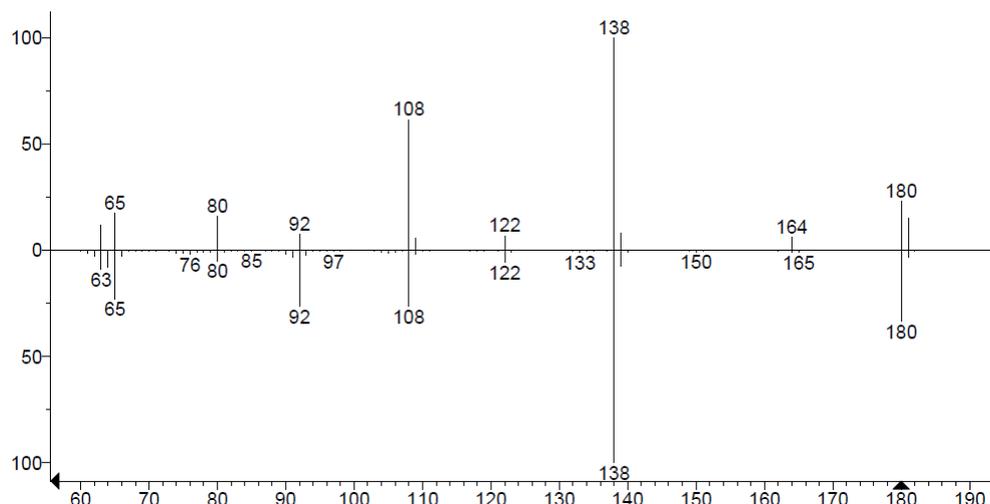
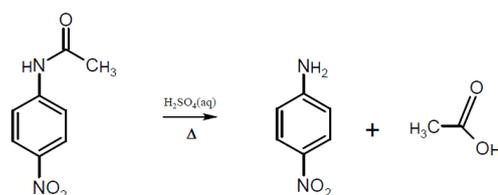


Figura 17 – Espectro de massas da amostra da p-nitroacetanilida.

Reação:



Mecanismo:

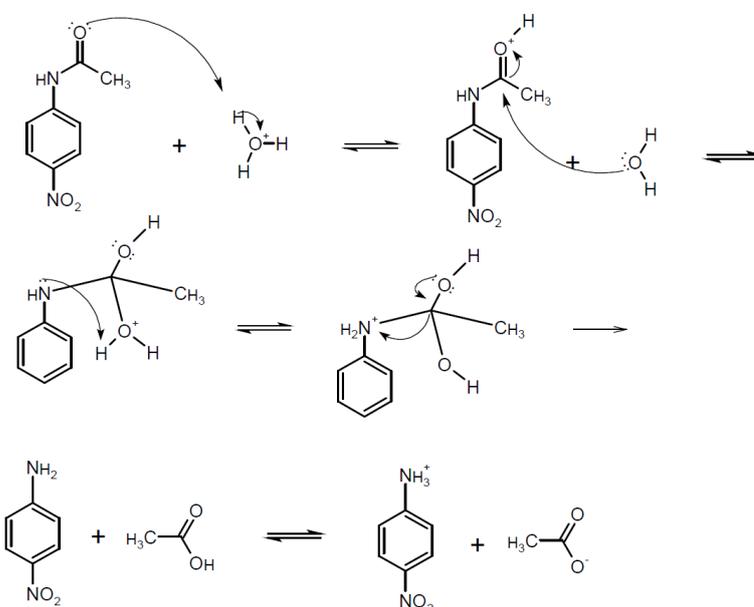


Figura 18 – Mecanismo da reação de síntese da p-nitroanilina a partir da p-nitroacetanilida

hidrogênio ligado ao oxigênio positivo, ficando com carga positiva. Dessa forma, a ligação entre esse nitrogênio e o carbono se rompe através de uma quebra de ligação heterolítica.

O espectro de infravermelho para a amostra de p-nitroanilina é mostrado na [Fi-](#)

gura 19.

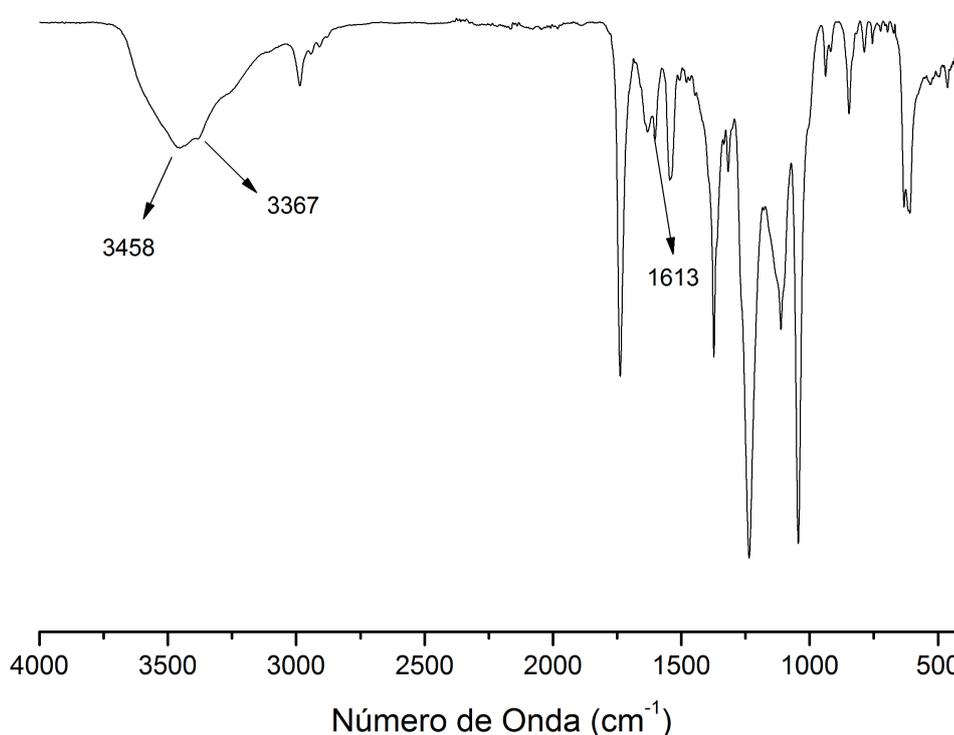


Figura 19 – Espectro de infravermelho da p-nitroanilina.

Em relação a [Figura 15](#), é possível notar que na região de maior número de onda é onde ocorrem as principais alterações do espectro. Em 3458 cm^{-1} e 3367 cm^{-1} , são encontrados as absorções referentes as amins primárias. Outra absorção que ajuda a confirmar o resultado positivo da síntese é aquela em 1613 cm^{-1} . Esta, é devido a vibração de flexão (do tipo “tesoura”) da ligação N-H das amins primárias, uma vez que a faixa que abrange 1640 até 1560 cm^{-1} está relacionada com este tipo de vibração e apresenta bandas um pouco mais largas e de média intensidade para as amins primárias ([PAVIA et al., 2013](#)).

A análise cromatográfica da amostra ([Figura 20](#)) apresentou um pico com tempo de retenção igual a 6,9 minutos.

Quando analisado pelo espectrômetro de massas, esse pico apresentou, de acordo com a biblioteca NIST, 79,4% de probabilidade de ser o composto esperado. No espectro de massa mostrado na [Figura 21](#), é possível notar os picos com m/z igual a: 138, 122, 108, 92 e 65. O pico em 138, o pico base, é o possível pico do íon molecular, uma vez que a p-nitroanilina possui uma massa molecular de $138,12\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Em $m/z = 122$ tem-se a saída do grupo NH_2 do íon molecular. O pico em $m/z = 108$ é o segundo de maior intensidade, conseqüentemente refere-se ao segundo produto da fragmentação que é mais estável. Este é devido a saída do NO presente na estrutura do íon molecular. Quanto ao pico em $m/z = 92$, ele ocorre com a saída da função nitro. Já para $m/z=65$, após a perda das duas

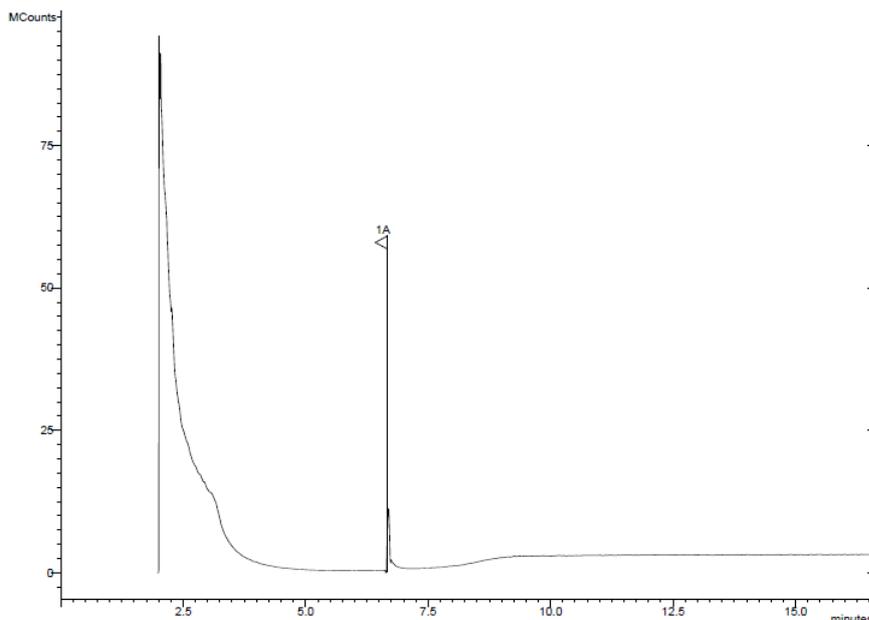


Figura 20 – Cromatograma da amostra de p-nitroanilina.

funções orgânicas, nitro e amina, acontece uma eliminação de uma molécula neutra de acetileno ($\text{HC}\equiv\text{CH}$), restando então um composto com a fórmula C_5H_5 (SILVERSTEIN et al., 2006).

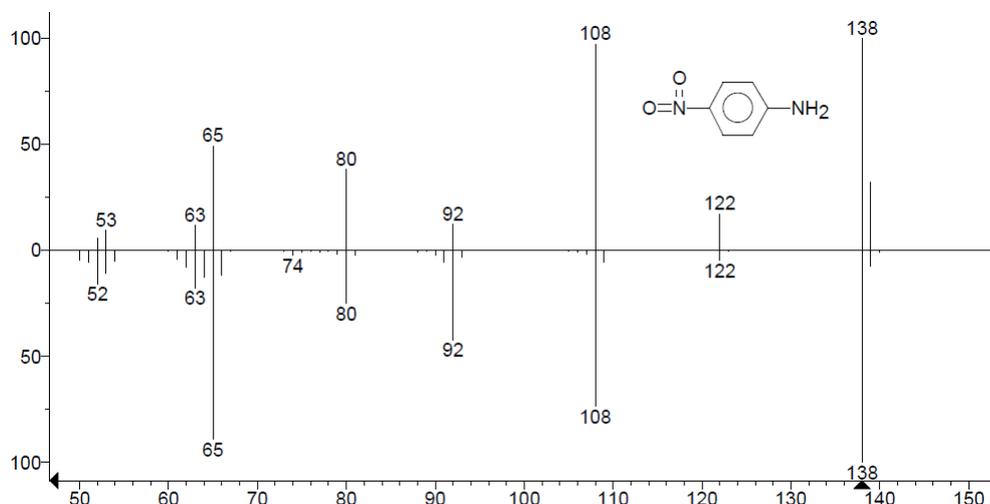


Figura 21 – Espectro de massas da amostra da p-nitroanilina.

Para melhor elucidar a origem dos fragmentos da p-nitroanilina, a Figura 22 e a Figura 23 mostram o mecanismo de fragmentação da anilina e do nitrobenzeno. Assim, na Figura 23 o fragmento com $m/z = 93$ quando somado com um NH corresponde no espectro de massas da p-nitroanilina ao segundo pico de maior intensidade, aquele com $m/z = 108$. Pode-se notar que o espectro apresenta fragmentos derivados tanto da anilina como do nitrobenzeno, como por exemplo aqueles com $m/z = 92$ e 65, respectivamente.

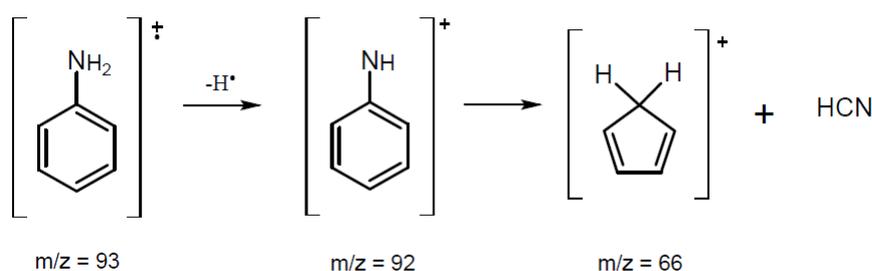


Figura 22 – Fragmentação para a anilina após o impacto de elétrons sofrido no espectrômetro de massas.

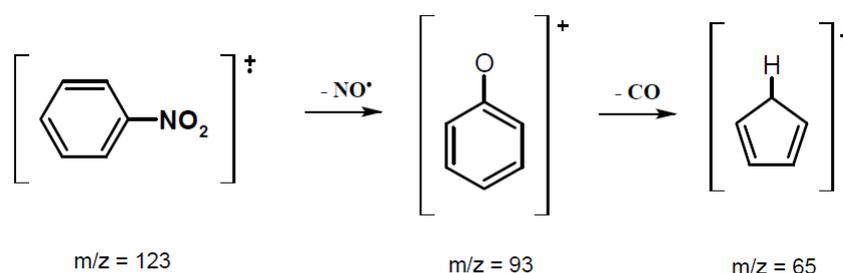


Figura 23 – Fragmentação para o nitrobenzeno após o impacto de elétrons sofrido no espectrômetro de massas.

5.1.4 p-(4-nitrobenzenoazo)-fenol

O processo de diazotação de uma amina primária envolve uma série de etapas. Quando colocado na presença de um ácido forte, o ácido nitroso se dissocia formando íons NO^+ . Essa reação é mostrada na Figura 24.



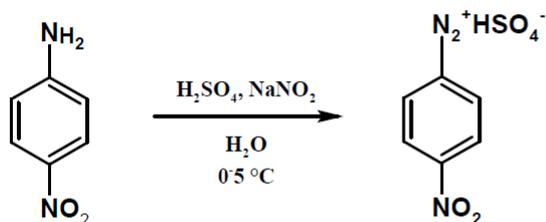
Figura 24 – Reação de formação do íon nitrosônio.

Os íons ^+NO juntamente com o nitrogênio presente na amina, reagem e dão origem ao íon N-nitrosamônio como um intermediário, em seguida esse intermediário perde um próton e forma a N-nitrosamina. Esta, por meio de tautomerização, transforma-se em um diazoidróxido. Contudo, na presença de ácido, o diazoidróxido perde uma água e origina o íon diazônio (SOLOMONS; FRYHLE, 2005b).

A reação de acoplamento *diazo* entre a p-nitroanilina e o fenol em que ocorre a formação do p-(4-nitrobenzenoazo)-fenol é mostrada na Figura 25.

Os fenóis acoplam-se mais facilmente com os cátions de arenodiazônio em soluções com caráter pouco alcalino, isto porque nestas condições o fenol apresenta-se, em uma considerável quantidade, como íons fenóxidos, que são mais reativos frente uma reação de substituição eletrofílica (MORRISON; BOYD, 2002). No entanto quando o pH é maior

Etapa 1:



Etapa 2:

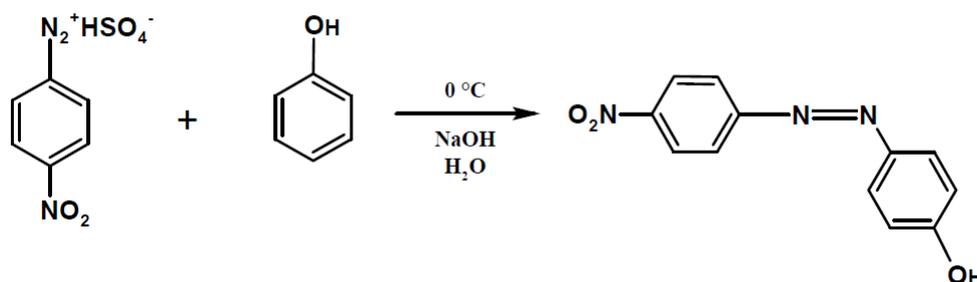


Figura 25 – Reação de formação do p-(4-nitrobenzenoazo)-fenol

que 10, o sal de arenodiazônio começa a reagir com o próprio íon hidróxido para formar um diazoidróxido, que não é muito reativo (SOLOMONS; FRYHLE, 2005b).

O espectro de infravermelho para a amostra (Figura 26) apresenta algumas evidências da síntese do p-(4-nitrobenzenoazo)-fenol. A absorção em 3340 cm^{-1} sugere a presença de OH proveniente de um fenol. Esta banda é caracterizada pela vibração de estiramento O-H o que ocasiona um banda ampla (PAVIA et al., 2013). A absorção em 1233 cm^{-1} ajuda a confirmar a presença de um OH, uma vez que esta é característica da vibração de estiramento C-O quando o composto é um fenol. Outras duas bandas de absorção de grande importância neste espectro são aquelas em 1599 cm^{-1} e 1468 cm^{-1} que são referentes ao estiramento do anel aromático (C=C) que muito frequente ocorrem em pares. Em 3044 cm^{-1} encontra-se a vibração relacionada ao movimento de estiramento do carbono sp^2 com um hidrogênio (=C-H), presente em anéis aromáticos. Os dois últimos picos de maior intensidade, próximos de 750 cm^{-1} e 680 cm^{-1} , também são característicos de anéis aromáticos. Quanto as vibrações devido a presença do grupo NO_2 , estas possivelmente encontram-se sobrepostas. A ligação que caracteriza os compostos azo, $\text{N}=\text{N}$, é verificada pela presença da vibração de deformação $\text{N}=\text{N}$ em 1364 cm^{-1} , característica de azobenzenos assimétricos (GUP; GIZIROGLU; KIRKAN, 2007).

Não foram realizadas análises cromatográficas devido ao equipamento encontrar-se fora de operação.

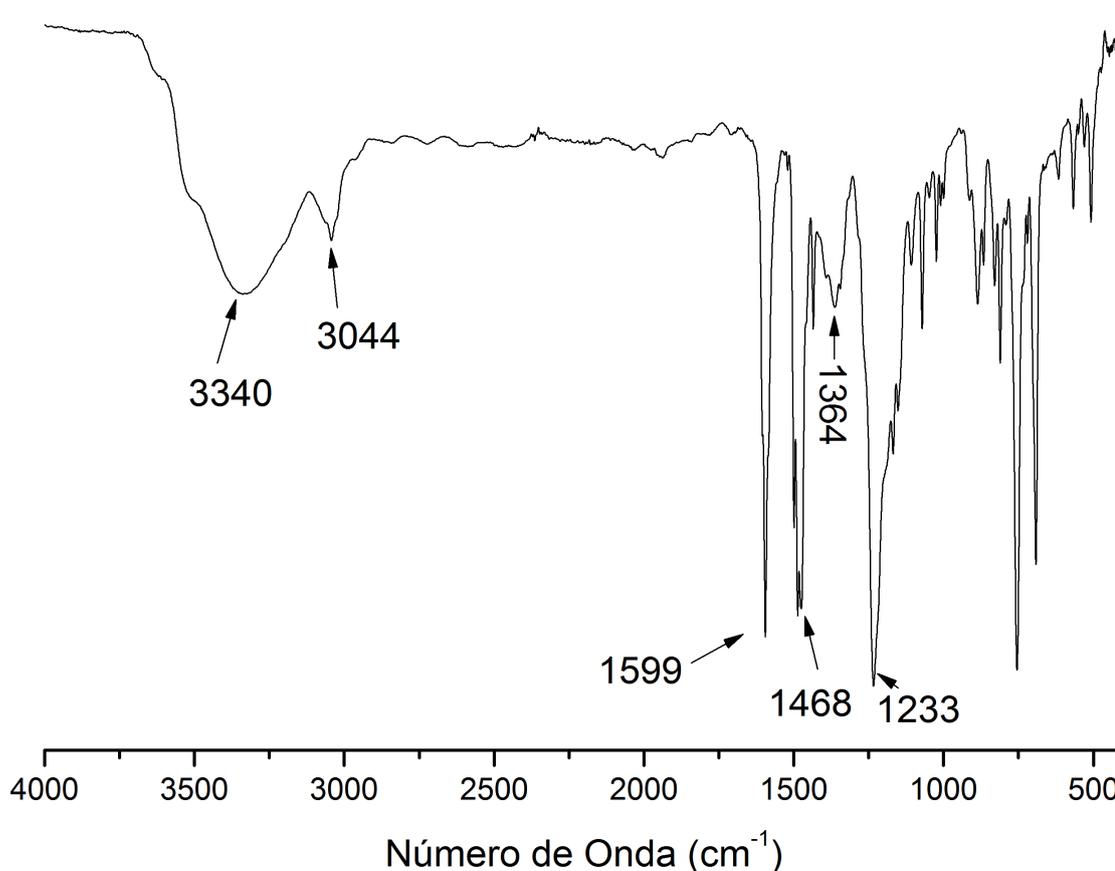


Figura 26 – Espectro de infravermelho do p-(4-nitrobenzenoazo)-fenol.

5.2 RESULTADOS DOS PROCEDIMENTOS USANDO COMO MATERIAL DE PARTIDA A ÁGUA VERMELHA

Uma análise da água vermelha realizada por [Calegari et al. \(2015\)](#) revelou o perfil dos nitroaromáticos presentes em uma fração aquosa de água vermelha residual. O resultado dessa análise é apresentado na [Tabela 3](#).

Tabela 3 – Perfil de nitroaromáticos encontrados em uma fração aquosa de água vermelha residual.

Composto	% Total
2,6-Dinitrotolueno (2,6-DNT)	11,60
2,4-Dinitrotolueno (2,6-DNT)	28,09
3,5-Dinitrotolueno (3,5-DNT)	0,36
2,4,6-Trinitrobenzeno (TNB)	2,41
2,4,6-Trinitrotolueno (TNT)	1,02
4-Amino-2,6-Dinitrotolueno	8,64

Fonte: [CALEGARI et al., 2015](#).

A amostra de 10 mL de água vermelha, após 4 horas na chapa de aquecimento, apresentou-se com certo aspecto pastoso, e rendeu 2,1554 g de possíveis nitroaromáticos. Em seguida, foi realizado o processo de redução em meio acidificado e com uso de ultrassom. O ultra-som, por gerar muito mais energia no sistema, traz resultados melhores do que o uso de um simples agitador. Como as aminas aromáticas que se formaram encontravam-se em meio aquoso, onde apresentam grande solubilidade, no processo de extração foram enfrentadas algumas dificuldades.

Na primeira tentativa de extração não houve solubilização das aminas na mistura de solventes orgânicos, possivelmente porque a mistura de solvente era muito apolar. Na segunda tentativa, o uso do tolueno foi devido a presença do anel benzênico que aparece tanto na estrutura das aminas formadas quanto no próprio tolueno. Como na água vermelha os compostos são derivados do tolueno, a amostra reduzida deve conter aminas que são também derivadas do tolueno, e assim ocorrer uma interação entre o solvente usado na extração e essas aminas. Neste caso também não houve solubilização da amostra no solvente.

Na terceira tentativa de extração obteve-se uma emulsão, como pode ser verificado na [Figura 27](#).



Figura 27 – Imagem da amostra com características de emulsão. A foto da esquerda mostra a visão lateral, e a da direita, a superior.

As emulsões por serem termodinamicamente instáveis precisam de energia para serem formadas. No caso da emulsão formada na terceira tentativa de extração, a energia fornecida foi através da agitação realizada para que houvesse a interação entre o solvente e as aminas na fase aquosa. Na imagem mostrada na [Figura 27](#), pode-se perceber que a emulsão já havia começado a retornar para o estado estável, onde a fase orgânica encontra-se separada da aquosa, uma vez que não foram introduzidos no sistema qualquer agente emulsificante para aumentar a estabilidade cinética desta emulsão.

Com o intuito de verificar a formação de produtos de redução dos nitroaromáticos presentes na água vermelha e separá-los da fase aquosa, foi realizado o processo de acetilação da amostra, cujo mecanismo pode ser visto na [Figura 10](#). Neste caso, porém,

pode haver um, dois ou até três sítios para que o processo de acetilação possa ocorrer, diferentemente da anilina, que é formada pela presença apenas de um grupo NH_2 .

Mediante o processo de derivatização foi observado uma separação de fase no meio reacional, como era esperado, mas não houve formação de cristais. Com esse resultado não foi possível proceder com a filtração a vácuo, como no caso da acetanilida. Uma parte da amostra foi coletada, aquela que continha a fase orgânica, e adicionou-se ao meio um agente secante, o sulfato de magnésio anidro, para retirar a água residual. Retirou-se uma alíquota, que foi analisada pela técnica de cromatografia em camada fina.

A [Figura 28](#) mostra o resultado da análise cromatográfica após a revelação. Observando a “corrida” das amostras na [Figura 28](#), nota-se que a amostra de acetanilida percorreu uma distância de 5,4 cm, e a amostra analisada, 5,0 cm. Além da mancha em 5,0 cm, nota-se uma faixa muito intensa que se estende desde 5,4 cm até 8,0 cm, que foi mesma distância percorrida pela fase móvel. De acordo com estes resultados, o R_f calculado para a acetanilida foi de 0,675 e para a amostra foi de 0,625. Como já mencionado na [subseção 3.4.2](#), os R_f ideais encontram-se entre 0,4 e 0,6, logo os R_f calculados não distanciam-se muito da idealidade. Tendo em vista a proximidade destes valores, é possível considerar a formação de compostos acetilados na amostra analisada, aquela à direita na [Figura 28](#). Contudo, não se pode desconsiderar a presença de outros compostos na amostra.

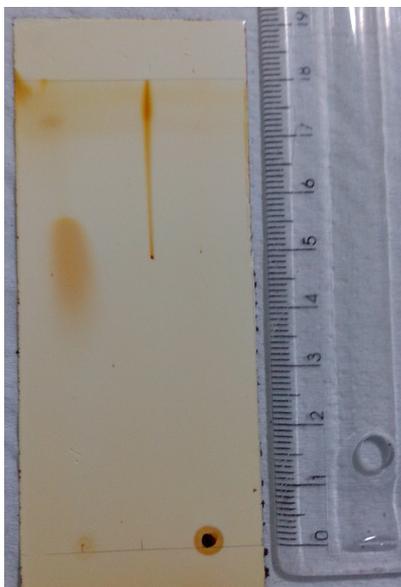


Figura 28 – Imagem da cromatoplaca (CCD) com a amostra padrão de acetanilida à esquerda e com a amostra derivada da água vermelha à direita.

Esse resultado sugere, pois, que após o processo de redução e acetilação houveram modificações na estrutura da amostra, ou seja, os sítios onde apresentavam o grupo NH_2 foram, possivelmente, acetilados.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram realizadas reações de síntese orgânica envolvendo processo de acetilação, nitração eletrofílica, desacetilação e acoplamento *diazo*, além da utilização de técnicas de purificação como extração líquido-líquido e cristalização. O trabalho foi realizado em duas situações: uma que envolvia reagente puros e outra, a água vermelha. Na primeira situação foi possível verificar os mecanismos das reações e caracterizar os produtos formados, verificando o êxito das reações. Neste caso não houveram dificuldades nas etapas sintéticas, nas purificações e na etapa de caracterização. Mesmo quando foi verificada a baixa probabilidade (26%) do composto sintetizado ser a acetanilida, a etapa seguinte com a alta possibilidade (85%) do composto formado ser a p-nitroacetanilida e o sucesso nas subseqüentes sínteses, possibilitaram a confirmação da obtenção da acetanilida. Para a segunda situação, quando o material de partida foi a água vermelha, houve grande dificuldade de obter os resultados desejados. Parte desta dificuldade é devida às características da própria água vermelha, e outra parte, à falta de equipamentos para a caracterização dos materiais na fase inicial e após cada reação, pois os mesmos encontravam-se em estado inoperacional.

A proposta de utilizar métodos rápidos e seletivos de redução e acetilação de compostos nitroaromáticos em água vermelha pôde ser verificada quando analisado os resultados via CCD, pois os resultados foram próximos para as amostras analisadas. Este trabalho pode ser estendido e otimizado para que os nitroaromáticos presentes na água vermelha possam ser recuperados, tratados e até mesmo utilizados, e, assim, contribuir positivamente com o meio ambiente.

REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, A.; TRATNYEK, P. G. Reduction of nitro aromatic compounds by zero-valent iron metal. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 1, p. 153–160, 1996. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/es950211h>. Acesso em: 16 mar. 2016.
- BAPTISTELLA, L. H. B.; GIACOMINI, R. A.; IMAMURA, P. M. Síntese dos analgésicos paracetamol e fenacetina e do adoçante dulcina: um projeto para química orgânica experimental. **Química Nova na Escola**, v. 26, n. 2, p. 284–286, 2003.
- BIGELOW, H. E.; ROBINSON, D. B. Azobenzene. **Organic Syntheses**, v. 22, p. 28, 1942. Disponível em: <http://www.orgsyn.org/demo.aspx?prep=CV3P0103>. Acesso em: 30 set. 2015.
- BORGES, A. D. L. et al. Síntese de sulfadiazina e sulfadiazina de prata em escala semi-micro: prática experimental em síntese de fármacos. **Química Nova**, scielo, v. 28, p. 727 – 731, 08 2005. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000400030&nrm=iso. Acesso em: 03 mai. 2016.
- CALEGARI, M. A. et al. Identificação, caracterização e recuperação de aminas aromáticas presentes na água vermelha. **Synergismus Scientifica UTFPR**, v. 10, p. 1–7, 2015.
- COLLINS, C.; BRAGA, G. L.; BONATTO, P. S. **Introdução à Métodos Cromatográficos**. 7. ed. Campinas: Unicamp, 1997.
- COLLINS, C. H. Michael Tswett e o “nascimento” da cromatografia. **Scientia Chromatographica**, v. 1, n. 1, 2009.
- CRISTIANO, R. et al. Síntese de cristais líquidos derivados do nitroazobenzeno: uma proposta de síntese multi-etapas aplicada às aulas de química orgânica experimental. **Química Nova**, v. 37, n. 1, p. 181–185, 2014.
- DEGANI, A. L. G.; CASS, Q. B.; VIEIRA, P. C. Cromatografia: um breve ensaio. **Química Nova na Escola**, n. 7, p. 21–25, 1998.
- DONG, J. et al. Effects of ph and particle size on kinetics of nitrobenzene reduction by zero-valent iron. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 11, p. 1741 – 1747, 2010. ISSN 1001-0742. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074209603144>. Acesso em: 10 mar. 2016.
- FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M. Adsorção/dessorção do explosivo tetril em turfa e em argissolo vermelho amarelo. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 849–854, 2004.
- GREENE, T. W.; WUTS, P. G. M. **Protective Groups in Organic Synthesis**. 2. ed. New York: Wiley, 2005.
- GUP, R.; GIZIROGLU, E.; KIRKAN, B. Synthesis and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline. **Dyes and Pigments**, v. 73, n. 1, p. 40 – 46, 2007. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720805003323>). Acesso em: 22 mai. 2016.

KEUM, Y.-S.; LI, Q. X. Reduction of nitroaromatic pesticides with zero-valent iron. **Chemosphere**, v. 54, n. 3, p. 255 – 263, 2004. ISSN 0045-6535. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653503007823>). Acesso em: 16 mar. 2016.

LIU, G.-h.; ZHU, S.-N.; YE, Z. Reduction in the acute toxicity of explosive wastewater containing toxic nitroaromatic compounds by a nanoscale zerovalent iron pretreatment process. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 223, n. 8, p. 5049–5055, 2012. ISSN 1573-2932. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-012-1257-7>). Acesso em: 16 mar. 2016.

LUDWICHK, R. et al. Characterization and photocatalytic treatability of red water from brazilian tnt industry. **Journal of Hazardous Materials**, v. 293, p. 81–86, Ago 2015.

LYONS, R. E.; SMITH, L. T. Die reduktion von nitroverbindungen mit eisen und löslichen chloriden. **Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)**, WILEY-VCH Verlag, v. 60, n. 1, p. 173–182, 1927. ISSN 1099-0682. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/cber.19270600132>). Acesso em: 21 mar. 2016.

MCCORMICK, N. G. et al. Microbial transformation of 2,4,6-trinitrotoluene and other nitroaromatic compounds. **Applied and Environmental Microbiology**, n. 949-958, p. 226–228, 1976.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R. M. V. **Manual de Soluções, Reagentes e Solventes**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1995.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **Organic Chemistry**. 6. ed. New Delhi: Prentice-Hall, Inc, 2002. p. 733-742, 763-777.

OH, S.-Y. et al. Zero-valent iron pretreatment for enhancing the biodegradability of {RDX}. **Water Research**, v. 39, n. 20, p. 5027 – 5032, 2005. ISSN 0043-1354. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135405005762>). Acesso em: 16 mar. 2016.

PACHECO, A. de O. et al. Biotransformations of nitro-aromatic compounds to amines and acetamides by tuberous roots of arracacia xanthorrhiza and beta vulgaris and associated microorganism (*Candida guilliermondii*). **Enzyme and Microbial Technology**, v. 42, 2007. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1016/j.enzmictec.2007.08.001>). Acesso em: 03 mai. 2016.

PAULAI, F. A. R.; SERRANO, S. H. P.; TAVARES, L. C. Aspectos mecanísticos da bioatividade e toxicidade de nitrocompostos. **Química Nova**, scielo, v. 32, p. 1013 – 1020, mar. 2009. ISSN 0100-4042. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci.arttext&pid=S0100-40422009000400032>). Acesso em: 10 mar. 2016.

PAVIA, D. L. et al. **Química Orgânica Experimental: técnicas em pequena escala**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 887 p.

PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 5. ed. Stamford: Cengage Learning, 2013. 785 p.

PIZZOLATTI, M. G.; YUNES, R. A. Azoxybenzene formation from nitrosobenzene and phenylhydroxylamine. a unified view of the catalysis and mechanisms of the reactions. **J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2**, The Royal Society of Chemistry, p. 759–764, 1990. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/P29900000759>. Acesso em: 21 mar. 2016.

PODLIPNÁ, R.; POSPÍŠILOVÁ, B.; VANĚK, T. Biodegradation of 2,4-dinitrotoluene by different plant species. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 112, p. 54 – 59, 2015. ISSN 0147-6513. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0147651314003467>. Acesso em: 13 mar. 2016.

RICKERT, D. E. **Toxicity of nitroaromatic compounds**. New York: Hemisphere Publishing Corporation, 1985. (Chemical Industry Institute of toxicology series).

RODRIGUES, M. B. **Tratamento de efluentes proveniente da fabricação de TNT de uma indústria de explosivos utilizando processos redutivos e oxidativos avançados**. 2005. 133 f. Tese (Doutorado em Biotecnologia Industrial) — Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena.

RODRIGUES, M. B. et al. Caracterização física, química e ecotoxicológica de efluente da indústria de fabricação de explosivos. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1623–1627, Ago 2007.

RODRIGUES, M. B.; SILVA, F. T. da; PAVIA, T. C. B. Characterization of wastewater from the brazilian tnt industry. **Journal of hazardous materials**, v. 164, n. 1, p. 385–388, 2009.

SAIKIA, U. P. et al. Selective n-acetylation of aromatic amines using acetonitrile as acylating agent. **Tetrahedron Letters**, 2 2016. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1016/j.tetlet.2016.01.108>. Acesso em: 03 mai. 2016.

SHABBIR, M. et al. Synthesis, biological and electrochemical evaluation of novel nitroaromatics as potential anticancerous drugs. **Bioelectrochemistry**, v. 104, p. 85 – 92, 2015. ISSN 1567-5394. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567539415000316>. Acesso em: 10 mar. 2016.

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

SOLOMONS, G. T. W.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. v. 1.

SOLOMONS, G. T. W.; FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. v. 2.

SOUZA, C.; PERALTA-ZAMORA, P. Degradação de corantes reativos pelo sistema ferro metálico/peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, n. 2, p. 226–228, 2005.

- SUN, H. et al. A novel integrated active capping technique for the remediation of nitrobenzene-contaminated sediment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 182, n. 1–3, p. 184 – 190, 2010. ISSN 0304-3894. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410007533>. Acesso em: 16 mar. 2016.
- THIRUPATHI, B. D. P. A highly selective and efficient acetylation of alcohols and amines with acetic anhydride using $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ as a heterogeneous catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 269, 2007. Disponível em: <http://gen.lib.rus.ec/scimag/index.php?s=10.1016/j.molcata.2006.12.029>.
- THOMAS, J. M.; HERNANDEZ, R.; KUO, C.-H. Single-step treatment of 2,4-dinitrotoluene via zero-valent metal reduction and chemical oxidation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 155, n. 1–2, p. 193 – 198, 2008. ISSN 0304-3894. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407016767>. Acesso em: 11 mar. 2016.
- YAN, X.-F. et al. Quantitative structure–activity relationships of nitroaromatics toxicity to the algae (*scenedesmus obliquus*). **Chemosphere**, v. 59, n. 4, p. 467 – 471, 2005. ISSN 0045-6535. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653505002390>. Acesso em: 10 mar. 2016.
- ZHANG, M.; ZHAO, Q.; YE, Z. Organic pollutants removal from 2, 4, 6-trinitrotoluene (tnt) red water using low cost activated coke. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 12, p. 1962–1969, 2011.