

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA

**SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DO TRIODETO DE ARSÊNIO E SEU USO  
COMO MATERIAL DE PARTIDA NA PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS  
ORGANOARSENADOS**

Marcos Aurélio da Silva Francisco

Rio de Janeiro

2022

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ  
Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza  
Instituto de Química

**SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DO TRIODETO DE ARSÊNIO E SEU USO  
COMO MATERIAL DE PARTIDA NA PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS  
ORGANOARSENADOS**

Projeto final de curso apresentado ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Bacharel em Química.

Marcos Aurélio da Silva Francisco

Orientador:

Pierre Mothé Esteves

Coorientador:

Carolina Bastos Pereira Ligiéro

Rio de Janeiro

2022

*Dedico este trabalho a todos os guerreiros que tomam a árdua decisão de ser  
cientistas no nosso país*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeira e imensamente aos meus familiares, em especial, meus avós Lea Borges Monteiro e Carlos Borges Monteiro Neto, pelo incondicional apoio ao meu processo de formação intelectual e cultural, desde a mais tenra idade. Eu não sei o que seria de mim sem vocês. E ao pedaço mais jovem da família, minhas tias, Luciana Borges Monteiro e Kassandra Borges Monteiro, agradeço por terem arcado com a responsabilidade, desde tão novas, de serem minhas segundas mães.

Agradeço aos meus mestres e fontes de inspiração, Roberto Marchiori e Alberto Bonapace, por terem sido pilares para a construção do meu “saber química” e figuras tão presentes durante esta minha jornada. Ao professor Waldmir Nascimento, ou “Barroco”, por ter sido aquele que me introduziu ao meio acadêmico e que me ensinou a filosofar ciência. Independente de todos os mentores que eu tiver, você sempre será lembrado como o primeiro. Aos professores que muito me ajudaram durante esses anos, Marciela Scarpellini, Roberto Faria, Márcio Contrucci, Simon Garden, Alexandre Braga, Giordano Ponetti, Milton Salles, Raoni Schroeder, José Barros e Tiago Lima, meu mais profundo obrigado.

Agradeço ao meu orientador, Pierre Mothé Esteves, pela liberdade que sempre me proporcionou e pela confiança em mim, além de pelos corretivos e ajustes que fez em minha postura científica desde que nos encontramos. Agradeço à minha coorientadora, Carolina Bastos Pereira Ligiéro, pela paciência e pelo ímpeto de sempre se meter em loucuras científicas e sintéticas comigo, e pelas horas juntos no laboratório. A todos os meus colegas de laboratório, em especial, Leandro Sodré, Geisa Pires, João Matheus, Marcos Antonio, Fernanda Lima, Felipe Lopes, e Gabriel Almeida, pelos debates científicos, políticos, momentos de descontra o e de falar as mais absolutas bobagens. Aos meus físico-químicos favoritos, Ricardo Rodrigues, Felipe Fantuzzi e Thiago Messias, por todas as maluquices químicas e “projetos” megaloman acos que planejamos.

Aos meus mentores   distância, José Carlos, Otávio Versiane, Álvaro Ant nio e Erica Leonardo, por estarem sempre preocupados com minha forma o e estarem sempre me direcionando, seja acadêmica ou moralmente.

Ao irmão que a vida me deu e companheiro de sempre, Gabriel Moraes, por ser meu farol constante, e por sempre ser o melhor rival acadêmico que eu jamais terei na vida. Ao meu amigo para o qual me faltam palavras, Cauã Machado, por estar incondicionalmente ao meu lado, mesmo nos momentos mais tempestuosos da minha vida, e mesmo que eu não peça. Ao meu pior melhor amigo, Henrique Cerqueira, por representar um alívio necessário quando eu preciso, mesmo que eu não saiba que precise. Às minhas insubstituíveis amigas Elisa Leal e Marcella Tourinho, por existirem, e estarem lá em momentos que parecem armados pelo destino: breves, mas agradáveis. Ao meu, por assim dizer, grande amigo do coração, Victor Lessa, que me inspira os mais diversos sentimentos, mas em especial, que sempre me inspirou amor e doçura descomunais para meus próprios padrões. Obrigado pela paciência com meus altos e baixos, e obrigado por sempre me dar novas chances e ouvir meus desabafos de dramas sem fim.

Aos meus amigos da poderosa e não-tão-secreta “ordem do Béquer”: Rodolfo Inêz pelo mergulho nas ideias loucas e suporte emocional, sempre; Gustavo Henrique, pelo bom humor, pela boa comida compartilhada, e, principalmente pelas horas de laboratório e crescimento mútuo; Guilherme Rabelo, por ser a voz da razão em momentos cirúrgicos, e por (quase) sempre transparecer toda essa paz contagiante; Igor Vogel, pelas eventuais longas trocas de conhecimento e inspiração científicos e filosóficos. Salve o 639!

Aos amigos que sempre encabeçaram o movimento estudantil: Rafael França, por ser um grande líder natural que é e ser uma grande inspiração neste aspecto; “Marcão” dal Sasso, pela sensatez, pela seriedade e pelo transversal oposto de seriedade quando o momento pedia; Eloísa Baldo, pelos momentos de descontração e eventuais conversas cheias de surpreendente profundidade.

À minha amiga Amanda Dornela, por entrar comigo de cabeça na loucura que é este projeto, pelas discussões empolgadas e pela paciência com meus exageros. Seremos para sempre uma dupla acadêmica a partir de agora!

Ao meu amigo João Victor Silva Neto, com quem, nesta última hora de curso, tive o prazer de elevar a relação, que antes era respeito e admiração, a uma amizade sólida e para todas as horas, meu agradecimento vai para cada palavra de incentivo e forças que você me deu. Espero poder sempre te retribuir.

Aos amigos que fiz nestes anos de UFRJ: Karol Gomes, Paulo Victor, Stephanie Fantinatti, Lucas Alex, Gabriela Camargo, Amir Perlin, Felipe Ceraso, Bruno Bittar, Iago Hammes, Douglas Freire, Vitor Busto, Kleber Jendiroba, Haron Nigri, Juliana Lobo, Filipe Moore, Paola Oliveira, Yasmin Lanatte, Yasmin Jaconiano, Leonardo Janela, Eva Zopelário, Giullia Bertrand, e tantos outros que não pude citar, muito obrigado por terem tornado minha jornada mais leve e cheia de amor.

Aos meus amigos da vida, em especial, Daniel Cruz, Nilton Luiz, Matheus Damas, Gabriel Carrocino, Erik Cavalcante, Thiago Ribeiro e Fábio Ferreira. Obrigado por me aturar, pessoalmente ou à distância. Eu sei que é difícil. Eu amo vocês.

E em memória dos meus amigos, Raphael Brandão, Rafael Campos, Maíra Nudelman e Gustavo Aragão: onde quer que vocês estejam, obrigado por tudo.

*“Trinta raios unem um eixo  
A utilidade da roda vem do vazio  
Queima-se o barro para fazer o pote  
A utilidade do pote vem do vazio  
Rasgam-se janelas e portas para criar o quarto  
A utilidade do quarto vem do vazio  
Portanto,  
Ter leva ao lucro,  
Não ter leva ao uso”*

*(Lao Tzu)*

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comparação entre estruturas de bola e palito do fósforo branco (esquerda) e do arsênio amarelo (direita). As distâncias P-P no fósforo branco são de 189 pm, e As-As no arsênio amarelo, de 244 pm. Estruturas geradas através do Avogadro 1.2.0 .....	15
Figura 2 – À esquerda, cristais vermelhos de realgar (fonte: <a href="https://www.mindat.org/min-3375.html">https://www.mindat.org/min-3375.html</a> ). À esquerda, cristais amarelos de auripigmento. (fonte: <a href="https://www.mindat.org/show.php?id=3021">https://www.mindat.org/show.php?id=3021</a> ) .....	16
Figura 3 - Representação esquemática da execução do teste de Marsh: A) dispositivo de aquecimento B) mistura de zinco metálico em pó e solução contendo a amostra a ser testada para arsênio em HNO <sub>3</sub> diluído C) arsina, AsH <sub>3</sub> formada D) chama para aquecer o tubo de vidro onde a arsina formada passa E) teste positivo indicado pela decomposição da arsina em um espelho negro de arsênio metálico. Ilustrado por Erik Cavalcante .....	17
Figura 4 - Estruturas químicas do melarsoprol (à esquerda) e da lewisita (à direita) .....	18
Figura 5 - Exemplos de compostos organoarsênio, e seus nomes, representados em suas fórmulas gerais .....	18
Figura 6 - Estruturas bola e palito do ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> As) <sub>2</sub> , a cacodila (à esquerda) e do ((CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> As) <sub>2</sub> O, o óxido de cacodila (à direita). Legenda: em lilás, átomos de arsênio; em cinza, átomos de carbono; em vermelho, átomos de oxigênio; em branco, átomos de hidrogênio. Estruturas geradas através do Avogadro 1.2.019	
Figura 7 - Reação de formação do AsI <sub>3</sub> .....	21
Figura 8 - Reação de formação da tri-n-butilarsina .....	21
Figura 9 - Reação de formação do tri-n-butilarsenito .....	22
Figura 10 - Reação de formação do tri-n-propiltioarsenito .....	22
Figura 11 - Aspecto do AsI <sub>3</sub> recém-precipitado, ainda no seio da solução (à esquerda) e filtrado (à direita) .....	24
Figura 12 - Aparelhagem de Dean-Stark montada (à esquerda) e a formação de I <sub>2</sub> durante o procedimento (à direita) .....	24
Figura 13 - Aspecto final do produto (à esquerda) e resíduo da cápsula de extração (à direita). .....	25
Figura 14 - Tri-n-butilarsina selada em ampola .....	266



Figura 15 – Cromatograma e fragmentograma da tri-n-butilarsina.....	26
Figura 16 – Espectro de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ da tri-n-butilarsina .....	277
Figura 17 – Cromatograma e fragmentograma do tri-n-butilarsenito, aspecto inicial da reação (a) e aspecto final da reação (b).....	288
Figura 18 – Cromatograma e fragmentograma do tri-n-propiltioarsenito, aspecto inicial da reação (a), aspecto final da reação (b) e produto isolado e selado (c) .....	299
Figura 19 – Espectro de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ do tri-n- propiltioarsenito.....	299
Figura 20 – Precipitado de $\text{As}_2\text{S}_3$ .....	30

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	20
2.1. Objetivos Gerais.....	20
2.2. Objetivos específicos .....	20
3. METODOLOGIA .....	20
3.1. Experimental .....	20
3.2. Síntese da tri- <i>n</i> -butilarsina .....	21
3.3. Síntese do tri- <i>n</i> -butilarsenito .....	22
3.4. Síntese do tri- <i>n</i> -propiltioarsenito .....	22
3.5. Tratamento e disposição de resíduos de arsênio.....	23
4. RESULTADOS .....	23
4.1. Síntese e purificação do $AsI_3$ .....	23
4.2. Síntese da tri- <i>n</i> -butilarsina .....	25
4.3. Síntese do tri- <i>n</i> -butilarsenito .....	27
4.4. Síntese do tri- <i>n</i> -propiltioarsenito .....	28
4.5. Tratamento e disposição dos resíduos de arsênio.....	29
5. CONCLUSÃO .....	30
6. REFERÊNCIAS .....	30

## 1. INTRODUÇÃO

O arsênio é um elemento do grupo XV da tabela periódica, de número atômico 33. Seus principais estados de oxidação são o -3, +3 e +5. Em sua forma elementar, o arsênio possui cinco formas alotrópicas importantes: o arsênio “metálico”, lustroso e quebradiço, cujo lustro se perde lentamente em contato com a umidade do ar; o arsênio amarelo, isoestrutural com o fósforo branco, formado por tetraedros de átomos de arsênio conectados entre si (Figura 1). Este alótropo se forma através do resfriamento rápido de vapores de arsênio, e tem a forma de cristais cerosos, termo e fotossensíveis, convertendo-se ao arsênio metálico mediante a exposição a temperatura e luz; O elemento possui, ainda, três formas alotrópicas amorfas, denominadas  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$  (GRUND; HANUSCH; WOLF, 2008).

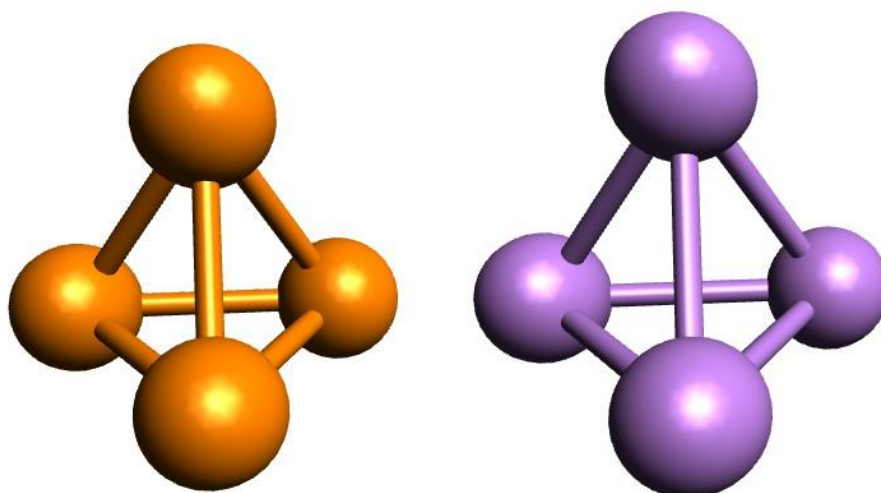


Figura 1 – Comparação entre estruturas de bola e palito do fósforo branco (esquerda) e do arsênio amarelo (direita). As distâncias P-P no fósforo branco são de 189 pm, e As-As no arsênio amarelo, de 244 pm. Estruturas geradas através do Avogadro 1.2.0

Apesar de ter sido isolado e reconhecido como um elemento apenas em 1250, por Albertus Magnus, ao ferver sabão com  $\text{As}_2\text{S}_3$  (Oxford University Press, 2022, pág. 43), os compostos de arsênio acompanham a humanidade desde a antiguidade. O elemento é o 54º em abundância na crosta terrestre (HAYNES, 2016-2017), ocorrendo em diversos minerais, comumente associado ao enxofre. Seus sulfetos minerais, o realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ) e o auripigmento ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) (Figura 2), são conhecidos desde os tempos antigos (FLORA, 2015). Seus minerais mais importantes são os sulfetos mistos de fórmula  $\text{M}^{\text{II}}\text{AsS}$ , onde  $\text{M}^{\text{II}}$  é um metal de transição divalente. Um exemplo desta classe de minerais é a arsenopirita,  $\text{FeAsS}$  (MATSCHULLAT, 2000).



Figura 2 – À esquerda, cristais vermelhos de realgar (fonte: <https://www.mindat.org/min-3375.html>). À direita, cristais amarelos de auripigmento. (fonte: <https://www.mindat.org/show.php?id=3021>)

O arsênio e seus compostos possuem toxidez elevada e historicamente conhecida. Alguns sintomas de intoxicação aguda por arsênio envolvem náusea, vômito, dores abdominais e diarreia. A intoxicação crônica por arsênio gera doença multi-sistêmica e pode levar à morte. O elemento e seus compostos são considerados carcinogênicos, ou seja, são capazes de gerar cânceres. A toxidez do arsênio e seus derivados ocorre pela inativação de até 200 enzimas, muitas delas relacionadas aos mecanismos de produção de energia do organismo (RAITNAIKE, 2003). Em razão de sua toxidez potente, compostos de arsênio foram historicamente utilizados como ferramenta para homicídios: a preferência pelo uso do elemento também se dava pela sua detecção quase impossível e sintomas pouco específicos. Em especial, seu óxido já foi conhecido como “veneno dos reis”, por ser usado pela nobreza em assassinatos políticos (VAHIDNIA; VAN DER VOET; DE WOLF, 2007) e como “pó da herança”, devido a seu frequente uso em assassinatos familiares (KETHA; GARG, 2020). O envenenamento por arsênio só pode ser adequadamente determinado a partir de 1836, quando o químico James Marsh publicou uma metodologia capaz de detectar seletivamente o arsênio em misturas (JAMESON; 1836), metodologia esta que ficou conhecida como teste de Marsh, ilustrado esquematicamente na Figura 3. No teste, uma amostra a ser analisada para presença de arsênio é aquecida com zinco metálico em meio ácido. Se arsênio estiver presente, há a formação de  $AsH_3$ , um gás, que quando aquecido em chama aberta, gera um espelho de arsênio metálico sobre o vidro, confirmando a presença do elemento.

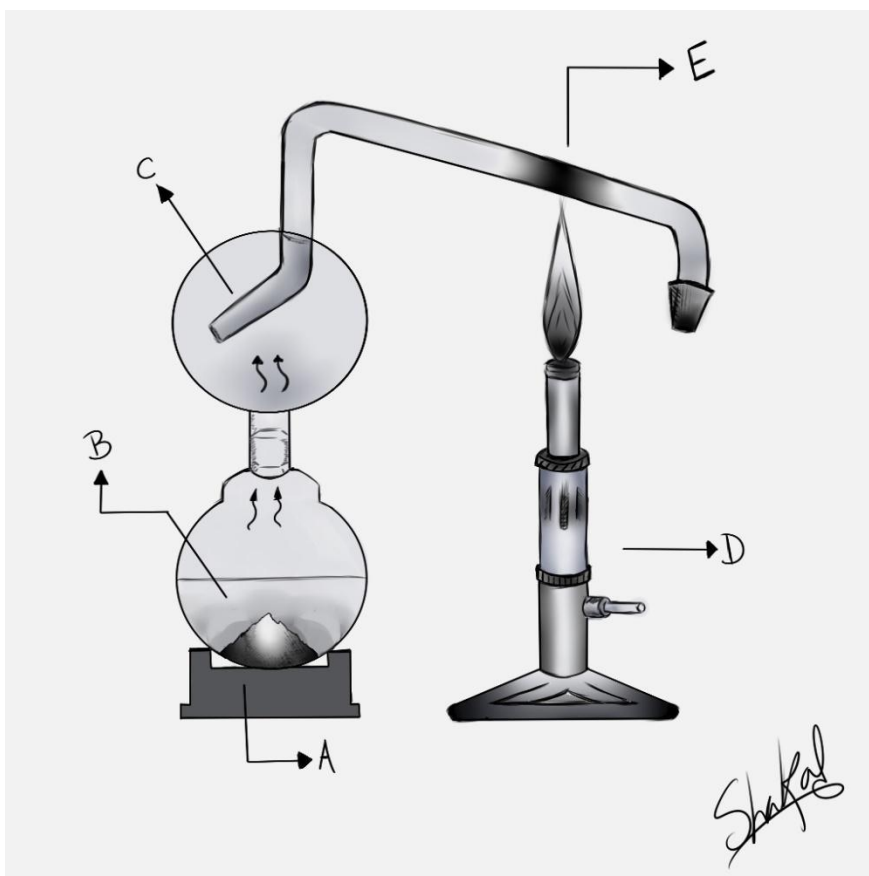


Figura 3 - Representação esquemática da execução do teste de Marsh: A) dispositivo de aquecimento B) mistura de zinco metálico em pó e solução contendo a amostra a ser testada para arsênio em  $\text{HNO}_3$  diluído C) arsina,  $\text{AsH}_3$  formada D) chama para aquecer o tubo de vidro onde a arsina formada passa E) teste positivo indicado pela decomposição da arsina em um espelho negro de arsênio metálico. Ilustrado por Erik Cavalcante

Com a produção anual pouco menor que 60000 toneladas métricas em 2021 (FERNÁNDEZ, 2021), o elemento e seus compostos possuem diversas aplicações. Suas propriedades tóxicas a quase todos os organismos fazem com que seus compostos sejam utilizados como agrotóxicos e preservantes de madeira, e esta é a maior aplicação industrial do elemento atualmente. Outras aplicações importantes são na metalurgia, para formação de ligas com chumbo e cobre, visando o ajuste de propriedades (como resistência à corrosão e temperatura de recristalização), e a produção do arseneto de gálio, um semiconductor mais eficiente que o silício, utilizado na indústria de eletrônicos (GRUND; HANUSCH; WOLF, 2008). Compostos de arsênio também possuem aplicações médicas: o trióxido de arsênio é usado para o tratamento de leucemia promielocítica aguda (ZHU et al, 2002), e o melarsoprol, um composto orgânico contendo arsênio em sua estrutura, é utilizado para o tratamento da doença do sono, causada pelo protozoário *Trypanosoma brucei rhodesiense* (BURRI et al, 2000). Uma aplicação menos nobre dos compostos de arsênio é a produção de armas químicas, como o agente vesicante e irritante pulmonar

lewisita, um composto organoarsenado (RADKE et al, 2014). As estruturas do melarsoprol e da lewisita estão ilustradas na Figura 4.

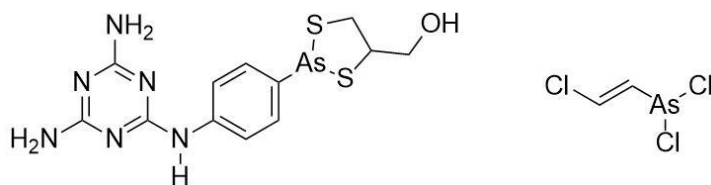


Figura 4 - Estruturas químicas do melarsoprol (à esquerda) e da lewisita (à direita)

Uma faceta muito rica da química de arsênio é a química de organoarsenados, em que o elemento forma diversos compostos ligados diretamente a átomos de carbono, ou a outros átomos ligados a radicais orgânicos. Algumas classes importantes de compostos organoarsenados estão ilustrados na Figura 5.

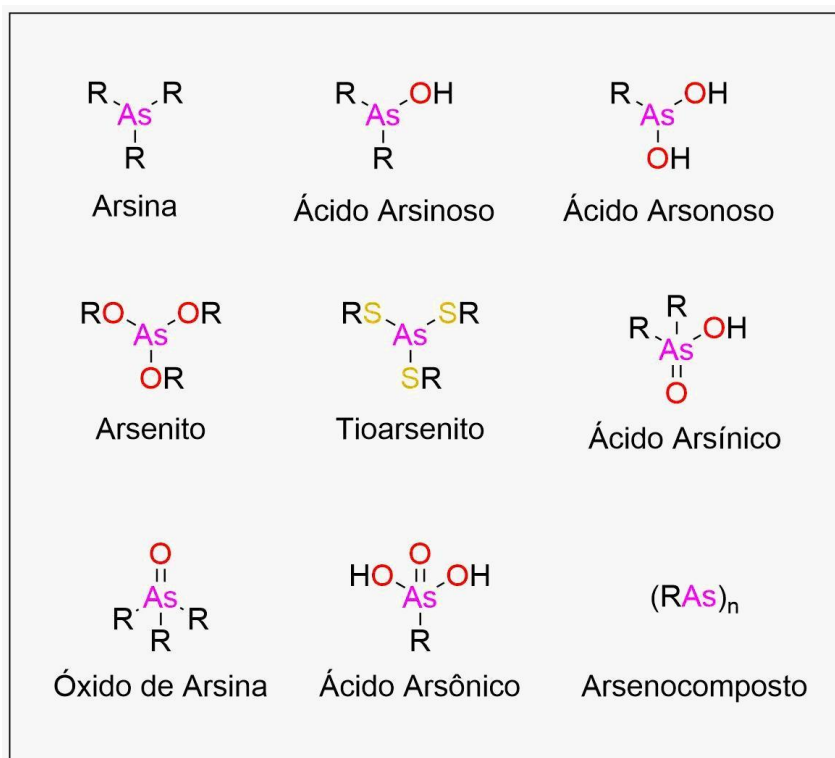


Figura 5 - Exemplos de compostos organoarsênio, e seus nomes, representados em suas fórmulas gerais

A química de compostos organoarsenados se inicia em 1757, quando o químico e farmacêutico Louis-Claude Cadet de Grassicot, ao destilar uma mistura de  $As_2O_3$  e acetato de potássio, obteve o “líquido fumegante de Cadet”, um óleo escuro imiscível em água e altamente pirofórico, que foi mais tarde estudado em detalhes por Robert Wilhelm Bunsen, que mostrou que o óleo era, na verdade, uma mistura dos compostos de fórmula

$((\text{CH}_3)_2\text{As})_2$  e  $((\text{CH}_3)_2\text{As})_2\text{O}$ , de estruturas representadas na Figura 6. Bunsen investigou extensivamente a química de compostos contendo o radical  $(\text{CH}_3)_2\text{As}$ , que ficou conhecido como radical cacodila (do grego *κακώδης*, *kakodes*, “odor vil”), por sugestão de Jöns Jacobus Berzelius, em referência ao odor nauseante de alho podre do líquido fumegante de Cadet. (SEYFERTH, 2001)

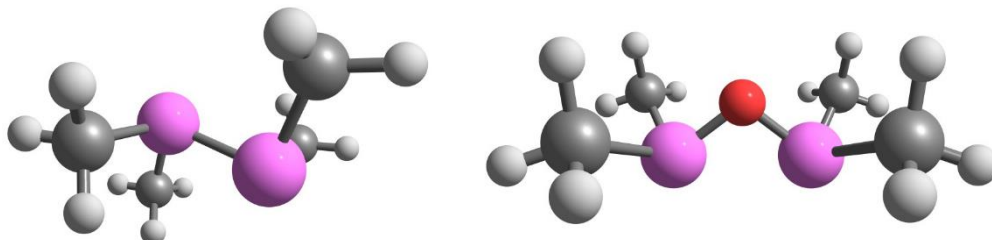


Figura 6 - Estruturas bola e palito do  $((\text{CH}_3)_2\text{As})_2$ , a cacodila (à esquerda) e do  $((\text{CH}_3)_2\text{As})_2\text{O}$ , o óxido de cacodila (à direita). Legenda: em lilás, átomos de arsênio; em cinza, átomos de carbono; em vermelho, átomos de oxigênio; em branco, átomos de hidrogênio. Estruturas geradas através do Avogadro 1.2.0

Atualmente, compostos organoarsenados possuem diversas aplicações: as já citadas aplicações médicas, como o uso do melarsoprol; o também já citado uso como armas químicas, como no caso da lewisita; como aditivo em rações animais (NACHMAN et al, 2013); ou como ligantes em compostos de coordenação utilizados como catalisadores (NA et al, 1996; VAN DER VEEN et al, 2000), Compostos organoarsenados também podem ser contaminantes de óleos fósseis, amplamente utilizados como combustíveis e precursores de materiais para a indústria química. Considerando as aplicações possíveis, e a importância de obter padrões de compostos organoarsenados de alta pureza para análise comparativa de óleos fósseis, levando em consideração a toxidez de compostos de arsênio, métodos seguros e eficientes de síntese dessas substâncias devem ser buscados.

Tradicionalmente, substâncias organoarsenadas são preparadas usando como material de partida o tricloreto de arsênio,  $\text{AsCl}_3$  (GARJE; JAIN, 1999). No entanto, o  $\text{AsCl}_3$  é um líquido volátil, tóxico e vesicante, que hidrolisa em contato com água e umidade do ar, sendo assim um reagente difícil de trabalhar. O material também é listado pela *Chemical Weapons Convention* como um precursor tóxico de armas químicas, tendo sua produção e comercialização limitadas (WATERS; WILLIAMS, 1950). Possíveis substitutos para a síntese de espécies organoarsenadas são os compostos  $\text{As}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_3$  (THOMAS; KRANNICH; WATKINS, 1993) ou o cloroarsenito cíclico,  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{AsCl}$  (SRIVASTAVA; KRANNICH; WATKIN, 1990). Infelizmente, o preparo de ambos os precursores faz uso também do  $\text{AsCl}_3$ . Pensando nisso, o presente trabalho propõe o uso do  $\text{AsI}_3$  como precursor para a síntese de compostos organoarsenados, já que a substância se apresenta

como um sólido pouco volátil e relativamente estável ao ar e à água. No entanto, o método mais simples de síntese do triiodeto de arsênio gera um produto impuro e hidratado, que deve ser purificado através de recristalização em dissulfeto de carbono,  $CS_2$ , solvente altamente perigoso, tóxico e de odor nauseante (BAILAR; JOHNSON; CHENICEK, 2007). Para tanto, o presente trabalho visa não só testar a plausibilidade do uso do  $AsI_3$  como material de partida para a síntese de compostos organoarsenados, mas, antes disso, uma modificação racional na sua purificação, a fim de evitar o uso do dissulfeto de carbono.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivos Gerais

Sintetizar compostos organoarsenados através do uso do triiodeto de arsênio,  $AsI_3$ , como material de partida

### 2.2. Objetivos específicos

- Desenvolver um método otimizado de síntese e purificação do  $AsI_3$ , através de um método já descrito na literatura;
- Sintetizar, isolar e caracterizar três classes de compostos organoarsenados (trialquilarsina, trialquilarsenito e trialquilitioarsenito) utilizando o  $AsI_3$  como precursor, a fim de avaliar sua performance como precursor;
- Tratar os resíduos perigosos de arsênio, de modo a dispô-los seguramente.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Experimental

O trióxido de arsênio utilizado foi fornecido pela Vetec (Duque de Caxias, Brasil) e utilizado sem purificação adicional. Todos os solventes foram secos com peneira molecular de 3 Å pré-ativada e destilados antes de usados. O tetrahydrofurano e o heptano foram fornecidos pela Tedia (Fairfield, EUA). A solução de *n*-butil lítio foi fornecida pela Sigma-Aldrich. O  $AsI_3$  foi preparado e purificado através de uma modificação de um procedimento previamente descrito na literatura (BAILAR; JOHNSON; CHENICEK, 2007).



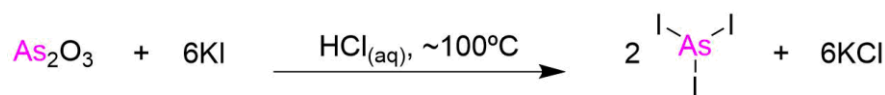


Figura 7 - Reação de formação do AsI<sub>3</sub>

Em um *Becker* de 1 L à temperatura ambiente foram dissolvidos 28 g (0,14 mol) de óxido de arsênio(III) em 400 mL de solução aquosa de HCl 37%. Obteve-se uma solução de coloração amarelo claro. Em seguida preparou-se uma solução de 140 g (1,85 mol – 13 eq.) de KI em 140 mL de água em um recipiente à parte. Adicionou-se a solução de KI sobre o meio de reação, sob agitação vigorosa e aquecimento, que imediatamente mudou de cor para alaranjado, com formação de um precipitado laranja. O precipitado laranja e fino foi coletado por filtração e lavado com HCl<sub>aq</sub> concentrado. O AsI<sub>3</sub> bruto obtido foi então desidratado em um Dean-Stark por destilação azeotrópica com ciclo-hexano. Foram removidos em torno de 100 mL de água do material. O sólido anidro foi coletado por filtração e o solvente evaporado sob vácuo. O material sólido obtido foi purificado por extração em Soxhlet com clorofórmio, gerando cristais de coloração avermelhada (67,24 g, 0,15 mol, 54 %) do material puro e seco, além um resíduo sólido de coloração amarelada e composição não determinada, que permaneceu na cápsula. A pureza do produto foi determinada através da sua digestão em água fervente e titulação argentimétrica pelo método de Mohr, feita em triplicata. A pureza obtida foi de 97%.

### 3.2. Síntese da tri-*n*-butilarsina

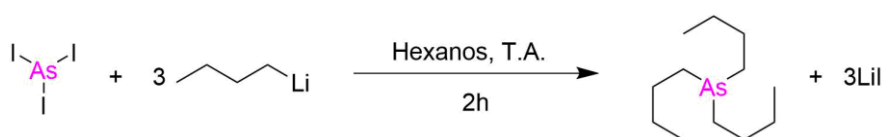


Figura 8 - Reação de formação da tri-*n*-butilarsina

Em um balão de fundo redondo equipado com agitador magnético, sob atmosfera inerte, foram adicionados 19,7 g (42,4 mmol) de iodeto de arsina e 36 mL de tetrahidrofurano anidro. Obteve-se uma suspensão de coloração avermelhada. Em seguida adicionaram-se, lentamente, 54 mL (135 mmol – 3,2 eq.) de uma solução de *n*-BuLi (2,5 mol L<sup>-1</sup> em hexano). A reação foi mantida à temperatura ambiente por mais 1 h, quando a coloração esmaeceu até ficar levemente amarelada. O solvente foi removido sob vácuo. A tri-*n*-butilarsina foi purificada por destilação fracionada sob vácuo em uma *glove box* anidra

e sob atmosfera inerte. Empregando esta metodologia foram obtidos 27 g (10,98 mmol), correspondendo a um rendimento de 26% de tri-*n*-butilarsina (baseado no AsI<sub>3</sub>) como um óleo incolor. O produto decompõe-se na presença de água, alcoóis ou oxigênio, e, portanto, foi armazenado em uma ampola selada, sob atmosfera inerte.

### 3.3. Síntese do tri-*n*-butilarsenito

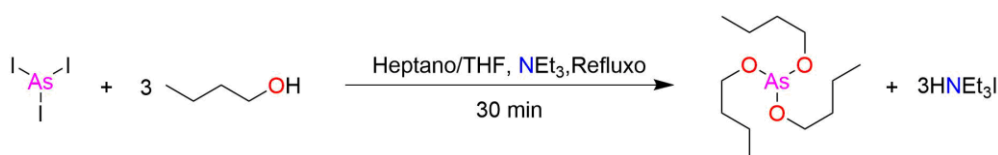


Figura 9 - Reação de formação do tri-*n*-butilarsenito

Em um balão de fundo redondo equipado com agitador magnético e condensador, sob atmosfera inerte, foram adicionados 19,7 g (42,4 mmol) de AsI<sub>3</sub>, 20 mL de heptano anidro e 20 mL de tetrahydrofurano anidro, gerando uma suspensão alaranjada. Em outro recipiente, também sob atmosfera inerte, foi preparada uma solução de 4,7 mL (52 mmol – 3 eq.) de 1-butanol, 7,2 mL (52 mmol – 3 eq.) de trietilamina e 10 mL de heptano anidro. A solução resultante foi então adicionada de uma só vez ao meio reacional, através de uma seringa. O sistema foi aquecido até o refluxo e a reação se completou após 30 minutos. O precipitado amarelo pálido foi filtrado à vácuo sob atmosfera inerte e lavado com 20 mL de tetrahydrofurano anidro. Os solventes foram removidos sob vácuo. O tri-*n*-butilarsenito foi extraído do resíduo com 100 mL de diclorometano. O produto decompõe-se na presença de água, alcoóis ou oxigênio, e, portanto, não foi isolado, e foi analisado em solução. O rendimento não pode ser determinado.

### 3.4. Síntese do tri-*n*-propiltioarsenito

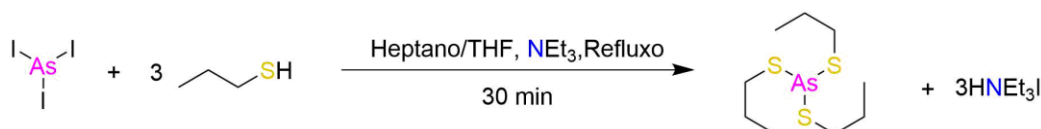


Figura 10 - Reação de formação do tri-*n*-propiltioarsenito

Em um balão de fundo redondo equipado com agitador magnético e sob atmosfera inerte, foram adicionados 4,4 g (9,66 mmol) de AsI<sub>3</sub> e 10 mL de tetrahydrofurano anidro, gerando uma suspensão alaranjada. Em outro recipiente, também sob atmosfera inerte, foi

preparada uma solução de 2,6 mL (29 mmol, 3 eq.) de 1-propanotiol, 3,9 mL (29 mmol – 3 eq.) de trietilamina anidra e 5 mL de heptano anidro. A solução resultante foi então adicionada de uma só vez ao meio reacional. O sistema foi aquecido até o refluxo e a reação se completou após 30 minutos. O precipitado amarelo pálido foi filtrado à vácuo sob atmosfera inerte e lavado com 20 mL de tetrahidrofurano anidro. O tri-n-propiltioarsenito foi purificado por destilação fracionada sob vácuo, resultando em um óleo amarelo. O produto decompõe-se na presença de água, alcoóis ou oxigênio, e, portanto, foi armazenado em uma ampola selada, sob atmosfera inerte. Em razão da necessidade de rápido armazenamento em ampola selada, dada a extrema sensibilidade do produto, o rendimento não pode ser determinado.

### **3.5. Tratamento e disposição de resíduos de arsênio**

Todas as frações orgânicas contendo resíduos de arsênio tiveram seus solventes removidos a vácuo, e os resíduos foram dissolvidos em água e misturados às frações aquosas de reações feitas com arsênio. À esta solução aquosa final, foi adicionado um excesso de tioacetamida e ácido clorídrico 37% e a solução foi fervida, resultando na precipitação quantitativa de  $As_2S_3$  na forma de um sólido amarelo canário. O sólido foi filtrado, seco ao ar e dispensado como rejeito de metal sólido.

## **4. RESULTADOS**

### **4.1. Síntese e purificação do $AsI_3$**

O precipitado obtido da reação entre o  $As_2O_3$  dissolvido em  $HCl_{(aq)}$  37% com iodeto de potássio se apresenta como um precipitado denso e de difícil manuseio, por sua natureza gelatinosa e uma aparente grande quantidade de água retida no sólido. O sólido recém precipitado ainda em contato com a solução mãe, e sendo filtrado, está ilustrado na Figura 11.



Figura 11 - Aspecto do  $AsI_3$  recém-precipitado, ainda no seio da solução (à esquerda) e filtrado (à direita)

Como as reações subsequentes envolvem reagentes e produtos extremamente sensíveis à umidade, é crucial sua desidratação para que o  $AsI_3$  seja empregado como material de partida na síntese dos compostos organoarsenados. Para realizar a desidratação do produto bruto de forma branda, a técnica de destilação azeotrópica, utilizando o ciclo-hexano como formador de azeótropo com a água (ponto de ebulição =  $80,7^\circ C$ ) se mostrou a mais adequada. A operação é realizada num sistema Dean-Stark. No entanto, apesar da desidratação do produto ser branda e efetiva através desta metodologia, ainda ocorre uma pequena degradação do produto, evidenciada pela coloração violeta, advinda da formação de  $I_2$ , no solvente que se acumula na alça do aparelho de Dean-Stark. A escolha do ciclo-hexano se dá em razão de problemas com outros formadores de azeótropos comuns com água: a toxidez do benzeno, e o alto ponto de ebulição do tolueno, que poderia causar mais degradação do produto. A aparelhagem montada e a formação de  $I_2$  estão ilustradas na Figura 12.

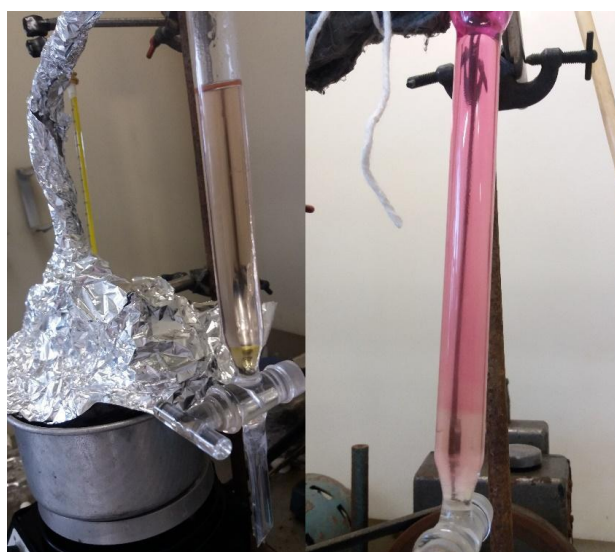


Figura 12 - Aparelhagem de Dean-Stark montada (à esquerda) e a formação de  $I_2$  durante o procedimento (à direita)

Devido à formação do iodo elementar, espécie reativa capaz de impedir a formação dos compostos organoarsenados, ou até mesmo reagir com eles após formados, é necessária uma última etapa de purificação do produto, sua recristalização. Tradicionalmente, esta recristalização é feita em dissulfeto de carbono,  $CS_2$ , solvente tóxico, inflamável e de odor nauseante. Para evitar estes riscos, a recristalização foi executada de maneira diferente: a extração do produto em um sistema de extração de Soxhlet com clorofórmio, que apesar de ainda possuir certa toxidez, ainda é menor que a do  $CS_2$ , e solubilizava adequadamente o produto. O  $AsI_3$  é pouco solúvel no solvente utilizado, então, a fim de evitar o uso de grandes quantidades de clorofórmio, e manipular o mínimo necessário o sólido contendo arsênio, o uso do sistema de extração de Soxhlet se mostrou ideal. Após a extração, o produto se apresenta na forma de cristais hexagonais laranjas, bem formados. Na cápsula de extração, ao final do procedimento, resta um resíduo amarelado, que provavelmente é uma mistura de KCl adsorvido no produto bruto, e produtos de degradação do processo de desidratação ( $As_2O_3$  e espécies  $AsI_nO_m$  intermediárias e mal definidas). O aspecto final do produto e do resíduo da cápsula estão ilustrados na

Figura 13.



Figura 13 - Aspecto final do produto (à esquerda) e resíduo da cápsula de extração (à direita).

#### 4.2. Síntese da tri-*n*-butilarsina

A reação do  $AsI_3$  purificado com *n*-butil lítio se mostrou adequada para a formação da tri-*n*-butilarsina, ainda que com baixos rendimentos. O baixo rendimento pode ser atribuído a exposições eventuais do meio reacional ao ar, em especial, na etapa de destilação, tendo

em vista o não uso de linhas de Schlenk durante as manipulações e a utilização de uma *glovebox* improvisada. O produto isolado e selado em ampola está ilustrado na Figura 14.

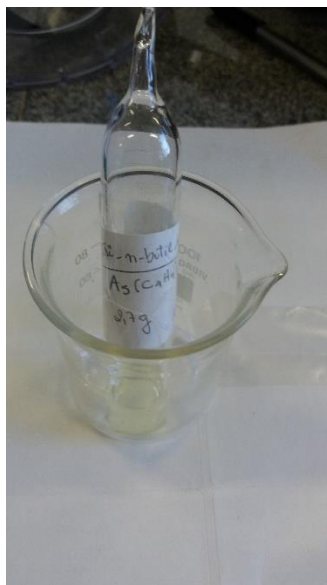


Figura 14 - Tri-*n*-butilarsina selada em ampola

A pureza do produto obtido pode ser confirmada através de análise por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas. A Figura 15 ilustra o único pico observado no cromatograma (tempo de retenção: ~15 min), e o fragmentograma que mostra o pico do íon molecular ( $m/z = 246$ ) da tri-*n*-butilarsina.

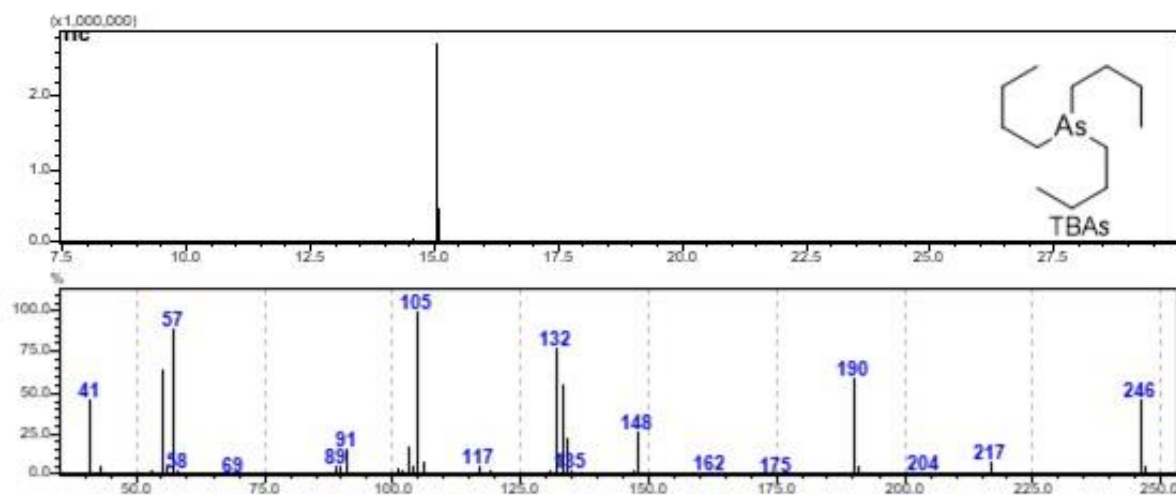


Figura 15 – Cromatograma e fragmentograma da tri-*n*-butilarsina

A caracterização estrutural da tri-*n*-butilarsina foi feita através de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ . O espectro e sua interpretação estão ilustrados na Figura 16.

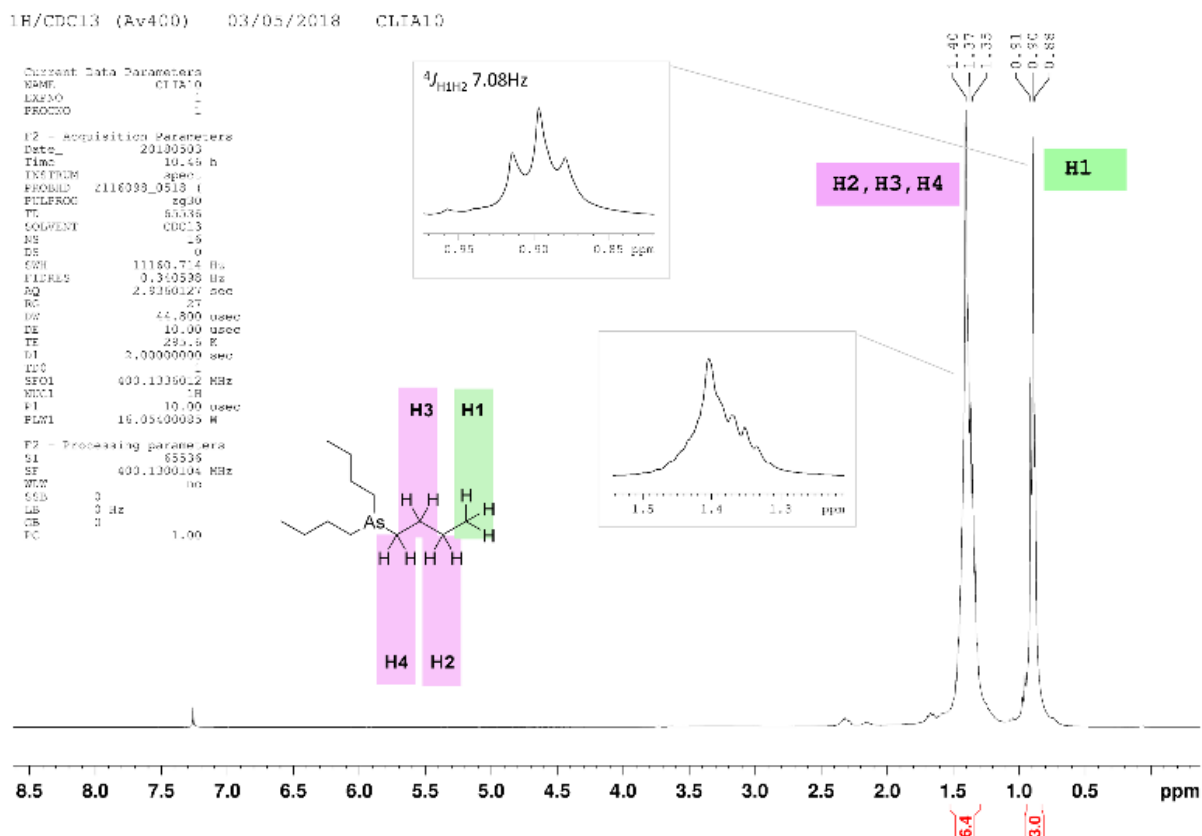


Figura 16 – Espectro de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  da tri-*n*-butilarsina

### 4.3. Síntese do tri-*n*-butilarsenito

Assim como no caso da tri-*n*-butilarsina, reação do  $\text{AsI}_3$  purificado com *n*-butanol em presença de trietilamina se mostrou adequada para a formação do produto desejado, o tri-*n*-butilarsenito. No entanto, a sensibilidade ainda mais pronunciada do produto frente ao oxigênio e à umidade do ar fez com que o isolamento e a determinação do rendimento fossem impossíveis. O motivo é também similar ao baixo rendimento determinado para a tri-*n*-butilarsina: não uso de linhas de Schlenk durante as manipulações, e a utilização de uma *glovebox* improvisada. Através do uso da cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas, foi possível avaliar a pureza do produto. Estes resultados estão ilustrados na Figura 17.



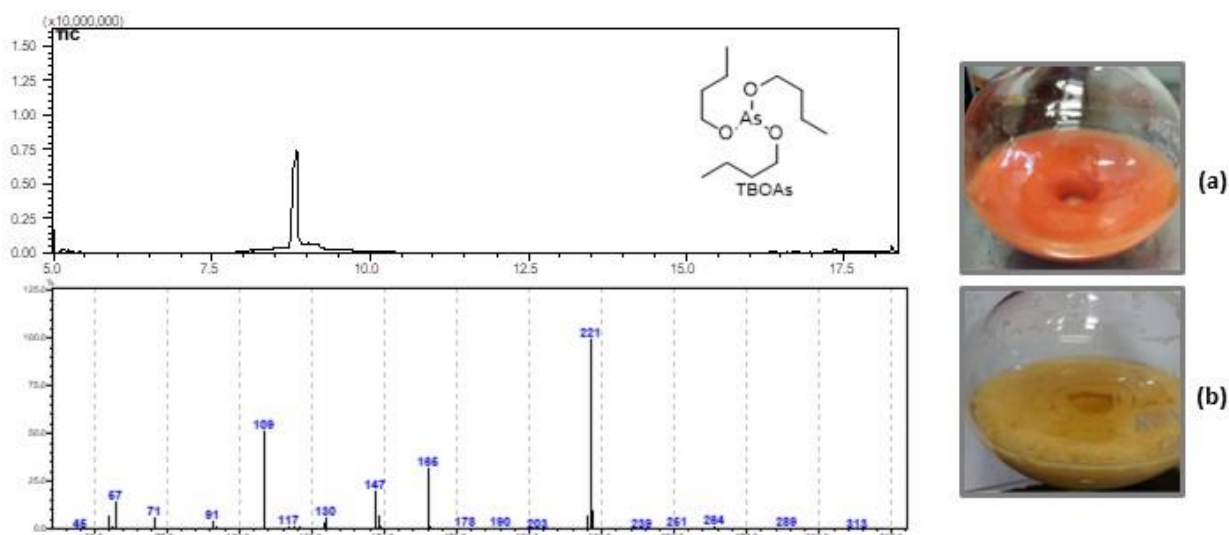


Figura 17 – Cromatograma e fragmentograma do tri-*n*-butilarsenito, aspecto inicial da reação (a) e aspecto final da reação (b)

É possível observar que o produto foi obtido com boa pureza, mesmo antes da purificação por destilação. No fragmentograma pode-se observar que, apesar do íon molecular ( $M^+$  em  $m/z = 294$ ) não ter sido observado, o íon em  $m/z = 221$  foi o pico base, que pode ser atribuído à quebra de uma das ligações As-O, indicando assim a presença do produto desejado.

#### 4.4. Síntese do tri-*n*-propiltioarsenito

Assim como no caso da tri-*n*-butilarsina, a reação do  $AsI_3$  purificado com *n*-butanol em presença de trietilamina se mostrou adequada para a formação do produto desejado, o tri-*n*-propiltioarsenito. No entanto, a sensibilidade ainda mais pronunciada do produto frente ao oxigênio e à umidade do ar fez com que a determinação do rendimento fosse impossível. O motivo é também similar ao baixo rendimento determinado para a tri-*n*-butilarsina: o não uso de linhas de Schlenk durante as manipulações e a utilização de uma *glovebox* improvisada. A pureza do produto obtido pode ser confirmada através de análise por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas. A Figura 18 ilustra um pico majoritário observado no cromatograma (tempo de retenção próximo a 13 min) e o fragmentograma que mostra o pico do íon molecular ( $m/z = 300$ ) do tri-*n*-propiltioarsenito, além do aspecto inicial e final da reação, e o aspecto do produto isolado e selado.



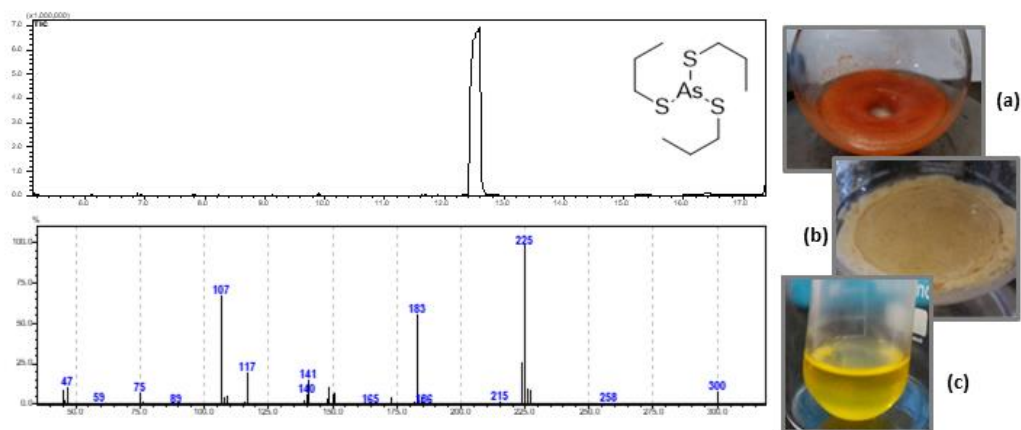


Figura 18 – Cromatograma e fragmentograma do tri-*n*-propiltioarsenito, aspecto inicial da reação (a), aspecto final da reação (b) e produto isolado e selado (c)

A caracterização estrutural da tri-*n*-propiltioarsenito foi feita através de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ . O espectro e sua interpretação estão ilustrados na Figura 19.

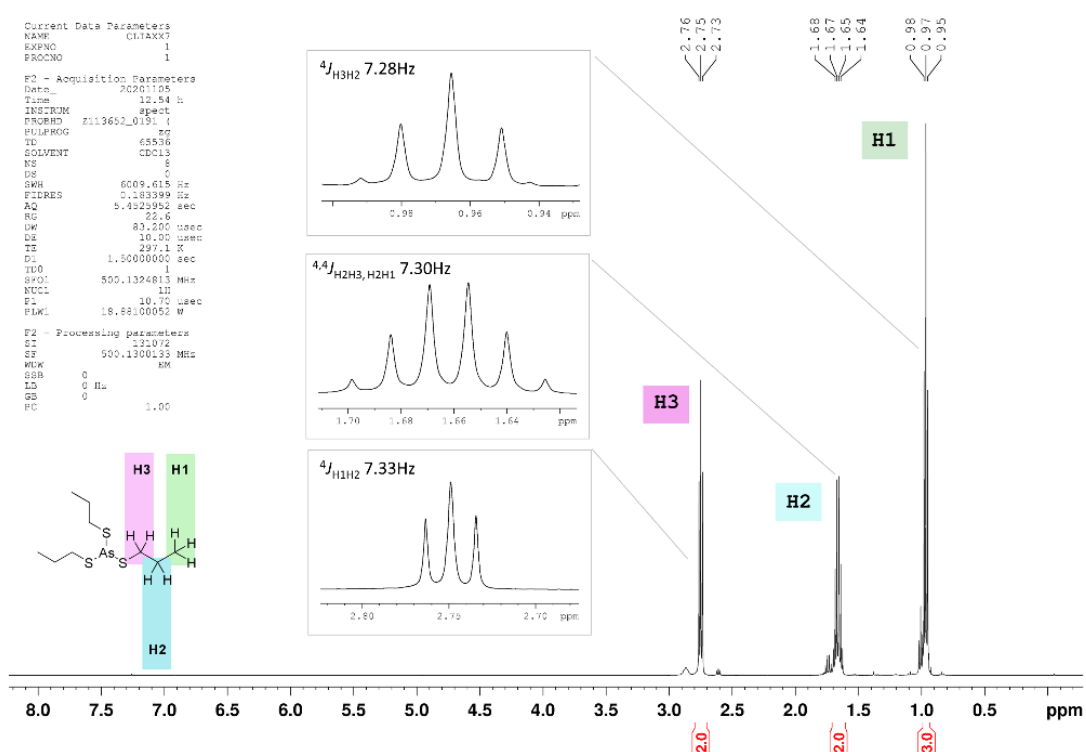


Figura 19 – Espectro de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$  do tri-*n*-propiltioarsenito

#### 4.5. Tratamento e disposição dos resíduos de arsênio

Os resíduos que continham arsênio foram reunidos e tratados por adição de tioacetamida sólida após acidificação da solução final até  $\text{pH} = 0$ . Em meio ácido e sob aquecimento, a tioacetamida se decompõe em  $\text{H}_2\text{S}$  e acetamida. O  $\text{H}_2\text{S}$  gerado em meio ácido é capaz de reagir com espécies de arsênio e precipitar quantitativamente o  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,

sólido amarelo e estável, de fácil manuseio e passível de disposição como rejeito sólido de metal. O método é simples e permite a inertização de todo o material potencialmente perigoso gerado em todas as etapas. O precipitado gerado está ilustrado na Figura 20



Figura 20 – Precipitado de  $As_2S_3$

## 5. CONCLUSÃO

O procedimento de síntese modificado do triiodeto de arsênio é eficaz e de rendimento moderado, gerando um material cristalino, relativamente seguro e de fácil manuseio. As modificações feitas foram a desidratação por destilação azeotrópica, utilizando ciclo-hexano como formador de azeótropo, seguida da recristalização em Soxhlet utilizando clorofórmio como solvente. O sólido é estável ao ar e à umidade por meses e se torna indefinidamente estável se armazenado em um dessecador. O material também se mostra como uma ótima alternativa, em relação ao tricloreto de arsênio, para uso como material de partida na síntese de três classes de compostos organoarsenados. Apesar do rendimento baixo verificado na única preparação onde o rendimento pode ser computado, a segurança e facilidade muito maior de manuseio e armazenamento do triiodeto de arsênio mostra compensatório o seu uso para fim de preparar as três classes propostas de compostos organoarsenados. Por fim, o tratamento de resíduos, feito pelo método clássico de precipitação do  $As_2S_3$  com tioacetamida em meio ácido, se mostra eficaz para inertizar as espécies reativas e ativas de arsênio, transformando-as em uma espécie estável, de fácil manuseio e disposição.

## 6. REFERÊNCIAS

BAILAR, J. C., JOHNSON, W. C., CHENICEK, A. G.. Em: *Inorganic Syntheses. Arsenic Triiodide*. p 103-104. 2007.

BURRI, C., NKUNKU, S., MEROLLE, A., SMITH, T., BLUM, J., BRUN, R.. Em: *The Lancet*. ***Efficacy of new, concise schedule for melarsoprol in treatment of sleeping sickness caused by Trypanosoma brucei gambiense: a randomized trial***. p. 1419-1425. 2000.

CHISIRO, A. et al. Em: *Dalton Transactions*. ***Tertiary arsine ligands for the Stille coupling reaction***. p. 1419-1425. Vol 51. 2022.

DILEEP, K. S., LARRY K. K., CHARLES, L. W.. Em: *Inorganic Chemistry*. ***Tertiary arsines: a new synthesis route and an NMR study***. p 3502-3506. Vol 29. 1990.

FERNÁNDEZ, L.. ***Arsenic production worldwide from 2010 to 2021***. Worldwide. Jan. 2022. in metric tons. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/797505/arsenic-worldwideproduction/#:~:text=The%20total%20global%20production%20of,use%20is%20in%20lead%20alloys>>. Acesso em: 6 out. 2022

FLORA, S. J. S.. Em: *Arsenic. Handbook of Arsenic Toxicology*. ***Arsenic: Chemistry, Occurrence, and Exposure***. p. 1-49. 2015.

GRUND, S. C., HANUSCH, K., WOLF, H. U.. Em: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. ***Arsenic and Arsenic Compounds***. p. 139-239. Vol 4. 2008.

HAYNES, W. M.. ***Abundance of elements in the earth's crust and in the sea, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th edition***. 2014–2015 p. 14-17.

JAMESON, R.. ***The Edinburgh New Philosophical Journal - A view of the progressive discoveries and improvements in the science and the arts***. Out. 1836.

Oxford University Press. *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. 2003.

KETHA, H., GARG, U.. Em: ***Toxicology Cases for the Clinical and Forensic Laboratory: An introduction to clinical and forensic toxicology***. p. 3-6. 2020.

MATSCHULLAT, J. Em: *The Science of the Total Environment*. ***Arsenic in the geosphere – a review***. p 297-312. 2000.

NA, K.-I., HUH, S., SUNG, K.-M., JUN, M.-J.. Em: *Polyhedron. Homogeneous catalytic hydrogenation with ruthenium(II) complexes containing phosphine or arsine chelating ligands*. p. 1841-1846. Vol 15. 1996.

NACHMAN, K. E., BARON, P. A., RABER, G., FRANCESCONI, K. A., NAVAS-ACIEN, A., LOVE, D. C.. Em: *Environmental Health Perspectives. Roxarsone, Inorganic Arsenic, and Other Arsenic Species in Chicken: A U.S.-Based Market Basket Sample*. p. 818-824. Vol 127. n°7. 2013

RADKE, B., JEWELL, L., P, S., NAMIESNIK, J.. Em: *Critical Reviews in Environmental Science and Technology. Arsenic-Based Warfare Agents: Production, Use, and Destruction. Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. England, London. p. 1525-1576. Vol 44. 2014.

RATNAIKE, R. N.. Em: *Postgraduate Medicinal Journal. Acute and chronic arsenic toxicity*. p 391-396. Vol 79. 2003.

SEYFERTH, D.. Em: *Organometallics. Cadet's Fuming Arsenical Liquid and the Cacodyl Compounds of Bunsen*. p. 1488-1498. Vol 20. 2001.

THOMAS, C. J., KRANNICH, L. K., WATKINS, C. L.. Em: *Polyhedron. Reactions of As(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> and Sb(NMe<sub>2</sub>)<sub>3</sub> with aluminum and magnesium alkylating agents*. p 82. Vol 12. 1993.

VAHIDNIA, A., VAN DER VOET, G. B., DE WOLFF, F. A. Em: *Human & Experimental Toxicology. Arsenic neurotoxicity – A review*. p 823-832. Vol 26. 2007.

VAN DER VEEN, L. A., KEEVEN, P. K., KAMER, P. C. J., VAN LEEUWEN, P. W. N. M. In: *Chemical Communications. Novel arsine ligands for selective hydroformylation of alk-1-enes employing platinum/tin catalysts*. p. 333-334. Vol 5. 2000.

ZHU, J., CHEN, Z., LALLEMAND-BREITENBACH, V., DE THÉ, H.. Em: *Nature Reviews Cancer. How acute promyelocytic leukemia revived arsenic*. p. 705-714. Vol 2. 2002.