

## Artigo

## Identificação de Mostardas por Cromatografia Gasosa Acoplada Simultaneamente a Detector Fotométrico de Chama, Detector de Nitrogênio e Fósforo e Espectrometria de Massas (CG/DFC/DNF-EM)

Sousa, R. B.;\* Alves, P. F. P. M; Cavalcante, S. F. A.; Bernardo, L. B.; Barros, C. C.; Ferreira, C. N.; Lima, A. L. S.

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (3), 601-631. Data de publicação na Web: 16 de abril de 2014

<http://www.uff.br/rvq>

### Identification of Sulfur and Nitrogen Mustards by GC/FPD/NPD-MS

**Abstract:** Gas chromatography simultaneously coupled to flame photometric detector, nitrogen phosphorus detector and mass spectrometer (GC/FPD/NPD-MS) was used to identify nitrogen and sulfur mustards, their precursors and degradation products in samples of water, soil, organic solvent and a PVC floor. Extraction techniques and derivatization with BSTFA were employed during sample preparation. Fast screening of the samples was possible due the high sensibility and selectivity of FPD and NPD for sulfur and nitrogen compounds. Mass spectra of the identified chemicals presented match factors equal or bigger than 90% when compared to OPCW databases.

**Keywords:** Mustard gas; gas chromatography; mass spectrometry; chemical weapons.

### Resumo

Cromatografia gasosa acoplada simultaneamente a detectores fotométricos de chama, de nitrogênio e fósforo e espectrômetro de massas (CG/DFC/DNF-EM) foi utilizada na identificação de mostardas de enxofre e de nitrogênio, seus precursores e produtos de degradação em amostras de água, solo, solvente orgânico e um piso de PVC preparadas de forma controlada. Técnicas de extração e derivatização com BSTFA foram utilizadas para possibilitar as análises das substâncias por cromatografia gasosa. O uso simultâneo de vários detectores em um só equipamento possibilitou rapidez nas análises. DFC e DNF apresentam boa seletividade e sensibilidade para compostos contendo enxofre e nitrogênio, permitindo a seleção inicial dos picos cromatográficos de possíveis compostos de interesse. Todos os espectros de massa das substâncias identificadas apresentaram índices de similaridades iguais ou superiores a 90% quando comparados aos existentes nas bases de dados da OPAQ.

**Palavras-chave:** Gás mostarda; cromatografia gasosa; espectrometria de massas; armas químicas.

\* Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia Química, Praça General Tibúrcio 80, CEP 22290-270, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

✉ [rbtnsousa@gmail.com](mailto:rbtnsousa@gmail.com)

DOI: [10.5935/1984-6835.20140039](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140039)

## Identificação de Mostardas por Cromatografia Gasosa Acoplada Simultaneamente a Detector Fotométrico de Chama, Detector de Nitrogênio e Fósforo e Espectrometria de Massas (CG/DFC/DNF-EM)

Roberto B. Sousa,<sup>a,\*</sup> Paulo F. P. M. Alves,<sup>b</sup> Samir F. Cavalcante,<sup>b</sup> Leandro B. Bernardo,<sup>b</sup> Cíntia C. Barros,<sup>b</sup> Cintia N. Ferreira,<sup>b</sup> Antonio L. S. Lima<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Instituto Militar de Engenharia, Seção de Engenharia Química, Praça General Tibúrcio 80, CEP 22290-270, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

<sup>b</sup> Centro Tecnológico do Exército, Divisão de Defesa Química, Biológica e Nuclear. Av. das Américas, 28705, CEP 23020-470, Rio de Janeiro-RJ, Brasil.

\* [rbtsousa@gmail.com](mailto:rbtsousa@gmail.com)

*Recebido em 16 de abril de 2014. Aceito para publicação em 16 de abril de 2014*

### 1. Introdução

- 1.1. Mostardas nitrogenadas e sulfuradas
- 1.2. Análise de Mostardas em Testes de Proficiência da OPAQ

### 2. Experimental

- 2.1. Amostras
- 2.2. Preparo das amostras de solo
- 2.3. Preparo das amostras de água
- 2.4. Preparo das amostras de piso de PVC
- 2.5. Preparo das amostras de frascos de cromatografia
- 2.6. Preparo das amostras de solvente orgânico
- 2.7. Análises de CG/DFC/DNF-EM

### 3. Resultados e discussões

- 3.1. Análises das amostras de solo
- 3.2. Análises das amostras de piso de PVC
- 3.3. Análises dos frascos de cromatografia
- 3.4. Análises das amostras de água
- 3.5. Análises das amostras de solvente

### 4. Conclusões

## 1. Introdução

### 1.1. Mostardas nitrogenadas e sulfuradas

O gás mostarda ou sulfeto de *bis*(2-cloroetila) foi amplamente utilizado como arma química durante a 1ª Guerra Mundial e na Guerra Irã-Iraque.<sup>1</sup> Recentemente, em 2013, conflitos ocorridos na Síria entre tropas do governo e grupos rebeldes mostraram que essa substância continua entre as principais opções usadas em operações de guerra química.<sup>2</sup> Uma das consequências da crise na

Síria foi a assinatura da Convenção para Proibição de Armas Químicas (CPAQ)<sup>3</sup> por aquele país.<sup>4</sup> Grande parte de seu arsenal declarado vem sendo destruído pela Organização para Proibição de Armas Químicas (OPAQ)<sup>5</sup> e é constituído principalmente de munições contendo gás mostarda.<sup>6</sup>

O sulfeto de *bis*(2-cloroetila), conhecido como gás mostarda, é um líquido viscoso à temperatura ambiente.<sup>1</sup> Essa substância é a principal representante de uma família de compostos que podem ser divididos entre mostardas de enxofre e de nitrogênio, conforme mostram as Figuras 1 e 2.<sup>3</sup>

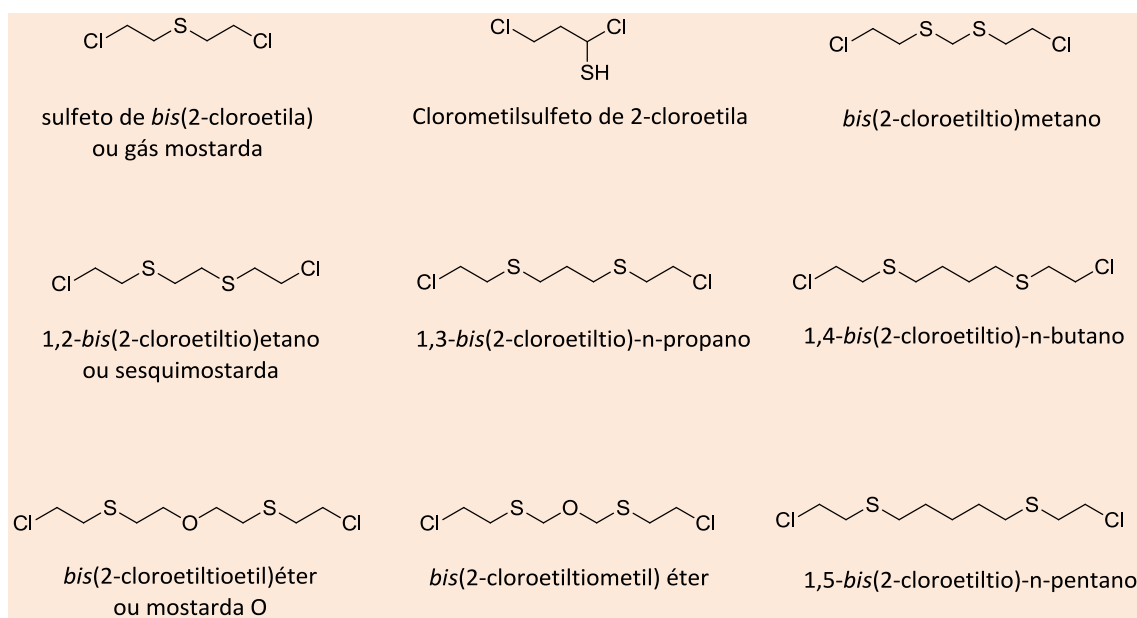


Figura 1. Mostardas de enxofre

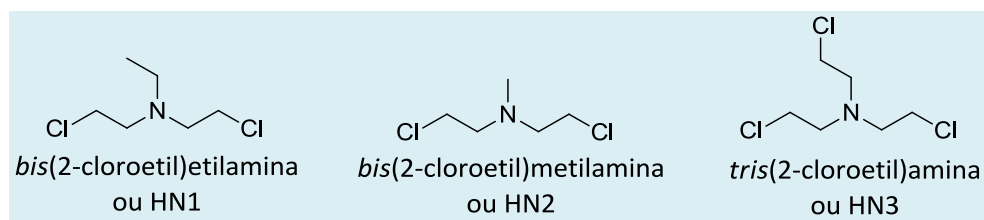


Figura 2. Mostardas de nitrogênio

De acordo com a classificação militar, as mostardas são agentes químicos persistentes, empregadas taticamente para causar baixas e possuem ação fisiológica

vesicante, devido às queimaduras causadas no organismo.<sup>7</sup>

Ainda que não haja registro de munições contendo armas químicas no Brasil, as

mostardas nitrogenadas devem ter especial atenção dos mecanismos de controle, devido à grande produção industrial de trietanolamina.<sup>8</sup> Trata-se de uma substância relacionada na tabela 3 do anexo sobre

substâncias químicas da CPAQ,<sup>3</sup> cujo uso é permitido para inúmeras aplicações pacíficas, mas que também pode ser utilizada indevidamente como precursora na síntese de mostardas nitrogenadas (Figura 3).<sup>9</sup>

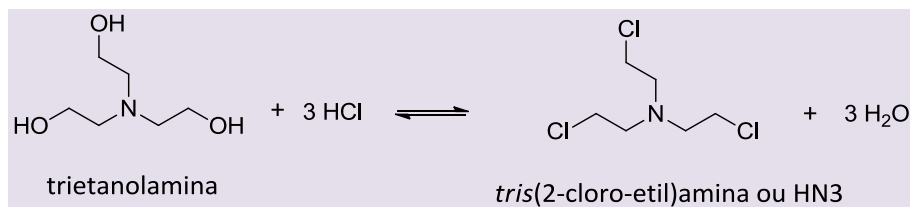


Figura 3. Síntese de HN3 a partir de trietanolamina

### 1.2. Análise de mostardas em testes de proficiência da OPAQ

Amostras coletadas em inspeções da OPAQ<sup>5</sup> são analisadas no laboratório da própria organização e em outros chamados de “laboratórios designados”.<sup>10</sup> Em março de 2014, havia 21 laboratórios designados, incluindo 5 que se encontravam temporariamente suspensos. Dos designados, 2 desses laboratórios localizam-se nos EUA, 10 na Europa, 1 na Rússia e 8 na Ásia.<sup>10</sup> No Brasil, o Laboratório de Análises Químicas (LAQ) da Divisão de Defesa Química, Biológica e Nuclear (DDQBN) do Centro Tecnológico do Exército (CTEx) tem participado do processo de avaliação da OPAQ a fim de obter a designação.

Os laboratórios designados pela OPAQ<sup>5</sup> devem: possuir um sistema de qualidade de acordo com a norma ISO/IEC 17025:2005 e acreditação concedida por órgão competente reconhecido internacionalmente; participar ao menos uma vez por ano do teste de proficiência da OPAQ;<sup>5</sup> ser avaliado com três conceitos “A” ou dois conceitos “A” e um “B” nas três últimas participações no teste de proficiência.<sup>10,11,12</sup>

Os testes de proficiência são promovidos pela OPAQ<sup>5</sup> semestralmente e visam verificar a capacidade dos laboratórios de identificar inequivocamente a presença de compostos relacionados nas tabelas da Convenção para

Proibição de armas Químicas (CPAQ)<sup>3</sup> em diversos tipos de amostras.<sup>11</sup>

As amostras utilizadas nos testes são preparadas como se tivessem sido coletadas durante inspeções em locais suspeitos de atividades de guerra química. Um cenário típico, por exemplo, consiste na solicitação de análises em amostras coletadas em ambientais industriais, após um país fictício acusar outro de manter um programa de desenvolvimento de armas químicas. O prazo para o laboratório concluir os trabalhos e apresentar o relatório das análises é de 15 dias corridos a partir do recebimento das amostras.<sup>11,12</sup>

A OPAQ<sup>5</sup> determina que a identificação seja feita obrigatoriamente por meio de uma técnica espectrométrica.<sup>11</sup> Dentre as diversas possíveis, cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) tem sido a mais empregada por todos os laboratórios.<sup>9,11-14</sup> Os resultados devem ser confirmados por uma segunda técnica, não necessariamente espectrométrica.<sup>11</sup> Nesse caso, podem ser aceitos resultados obtidos por cromatografia gasosa (CG) com detectores de ionização de chama (DIC), fotométrico de chama (DFC) e de nitrogênio e fósforo (DNP), dentre várias outras possibilidades.

As análises são dificultadas pela degradação das substâncias no meio ambiente, assim como por possíveis

interferentes das matrizes. Por isso, é de fundamental importância o conhecimento sobre os precursores envolvidos na síntese dos agentes de guerra química, as possíveis reações e os produtos de degradação que possam ser formados de acordo com o cenário do teste.<sup>13-15</sup>

No caso de análises de mostardas, a baixa volatilidade e estabilidade térmica de vários precursores e produtos de degradação dificultam as análises por cromatografia gasosa. Esse problema é resolvido com reações de derivatização durante a preparação das amostras para análises.<sup>9,13,15</sup> Diversos tipos de reações são relatadas, tais como sililações, metilações, trifluoroacetilações e outras.<sup>9,13,15</sup>

## 2. Experimental

### 2.1. Amostras

Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram preparadas pela OPAQ<sup>5</sup> durante testes de proficiência laboratorial e analisadas na Divisão de Defesa Química, Biológica e Nuclear (DDQBN) do Centro Tecnológico do Exército (CTEx). As concentrações dos agentes químicos inseridos nas amostras variaram entre 3,5 e 20 ppm. As amostras foram entregues aos analistas com informações fictícias de que haviam sido retiradas de locais suspeitos de atividades com armas químicas, porém sem informar as substâncias presentes.

Tabela 1. descrição das amostras.

Amostra	Descrição	Substâncias adicionadas
Água	frasco de vidro autoclavável de 100 mL contendo cerca de 50 mL de água.	<i>bis</i> (2-hidroxiethyl)éter; <i>1,2-bis</i> (2-hidroxiethyl)etano
Solvente orgânico	frasco de vidro autoclavável contendo cerca de 5 mL de hexano.	trietanolamina; <i>tris</i> (2-cloroethyl)amina; sulfeto de <i>bis</i> (2-cloroethyl)
Piso de PVC (policloroeteno)	frasco de vidro autoclavável contendo uma placa de PVC com cerca de 1g; 3 cm de comprimento; 1 cm de largura e 0,2 cm de espessura.	sulfeto de <i>bis</i> (2-cloroethyl); <i>1,2-bis</i> (2-cloroethyl)etano; <i>bis</i> (2-cloroethyl)éter;
Solo	frasco de vidro autoclavável com tampa, selado, contendo cerca de 20 g de solo arenoso.	tiodiglicol
Frasco de cromatografia	frasco de 2 mL usado para cromatografia gasosa contendo cerca de 0,2 mL de polietilenoglicol adicionado para preservação da amostra.	metildietanolamina; tiodiglicol

### 2.2. Preparo das amostras de solo

As amostras de solo foram submetidas a uma extração com água, seguida por troca catiônica e derivatização com *N,O-bis*(trimethylsilyl)-trifluoroacetamida

(BSTFA),<sup>13,15</sup> conforme a Figura 4A. Uma porção de 5 g da amostra original foi colocada em um Erlenmeyer juntamente com 5 mL de água Milli-Q. Agitou-se por 10 min e, em seguida, deixou-se decantar por 5 min e filtrou-se em filtro de papel. Repetiu-se o processo com outros 5 g da amostra,

juntando-se os dois extratos em uma única solução de 10 mL. Retirou-se uma alíquota de 5 mL para o procedimento de troca iônica e mediu-se o pH. Um cartucho SCX de 100 mg foi condicionado com 1 mL de metanol, seguido por 1 mL de água Milli-Q. A solução aquosa foi então eluída através do cartucho e coletada. Mediu-se novamente o pH para verificar o aumento da acidez após a troca iônica. Em seguida, a amostra foi evaporada até a secura em um evaporador rotativo a 50 °C e 35 mbar por 30 min. Após isso, o resíduo da evaporação foi dissolvido em 0,5 mL de acetonitrila e 0,5 mL de BSTFA. A alíquota final de 1 mL foi levada para análise por CG-EM.

### 2.3. Preparo das amostras de água

As amostras de água foram submetidas a uma extração com diclorometano, seguida por derivatização com BSTFA,<sup>13,15</sup> conforme a Figura 4B. Em um funil de decantação, 10 mL de diclorometano foi adicionados a 10 mL da amostra original. Após vigorosa agitação, deixou-se em repouso por 5 min e removeu-se a fase orgânica para um Erlenmeyer com 1 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro. Em seguida, uma alíquota de 1 mL foi retirada para sililação. Adicionou-se 0,5 mL de BSTFA, agitou-se e aqueceu-se a 60 °C por 30 min.

### 2.4. Preparo das amostras de piso de PVC

As amostras retiradas de um piso de PVC foram submetidas a extração com diclorometano, conforme a Figura 4C. Foram adicionados 10 mL de diclorometano à

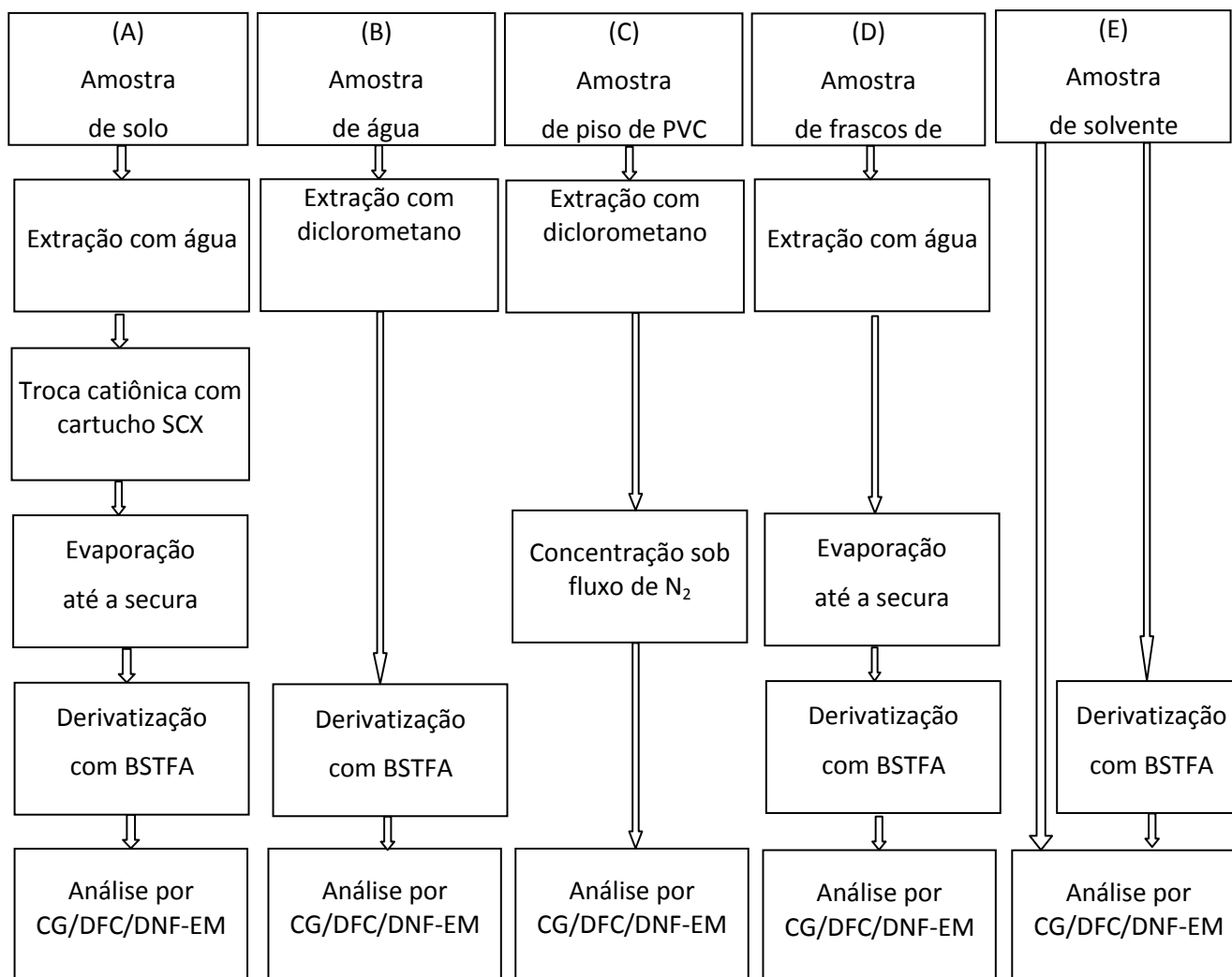
amostra original de 1g do piso, deixando-se em ultrassom por 20 min. Em seguida, filtrou-se em filtro de seringa de 0.22 µm. Uma alíquota de 4 mL foi retirada e colocada sob fluxo suave de N<sub>2</sub> até reduzir seu volume à metade. Depois, levou-se para análise por CG-EM.

### 2.5. Preparo das amostras de frascos de cromatografia

As amostras de frascos de cromatografia contendo 0,2 mL de polietileno glicol foram submetidas a uma extração com água, seguida por evaporação até a secura e derivatização com BSTFA, conforme a Figura 4D. Foram adicionados à amostra 2 mL de água Milli-Q, levando-se ao ultrassom por 10 minutos. O extrato foi evaporado até a secura em um evaporador rotativo a 50 °C, 35 mbar por 30 min. O resíduo da evaporação foi dissolvido em 0,25 mL de acetonitrila e 0,25 mL de BSTFA, deixando-se reagir por 30 min a 60 °C. Após isso, a solução foi levada para análise por CG-EM.

### 2.6. Preparo das amostras de solvente orgânico

A Figura 4E mostra o fluxograma do preparo das amostras de solvente orgânico recebidas. Uma alíquota de 0.5 mL foi retirada da amostra de solvente e analisada diretamente por CG-EM. Outra alíquota também de 0,5 mL foi derivatizada com 0,2 mL de BSTFA, deixando-se reagir por 30 min a 60 °C.



**Figura 4.** Fluxograma do preparo de amostras

### 2.7. Análises de CG/DFC/DNF-EM

As análises foram realizadas em um equipamento de cromatografia a gás, marca Agilent, modelo 7890A. O modo de injeção foi automático, sem divisão de fluxo, com o injetor a 270 °C. Hélio foi utilizado como gás carreador, com fluxo constante de 1,5 mL.min<sup>-1</sup>. A programação de temperatura do forno iniciava em 40 °C por 1 min, seguida por taxa de 10 °C.min<sup>-1</sup> até 300 °C, mantendo-se por 10 min. A coluna utilizada foi uma Agilent HP5, com fase ativa de 5% fenil e 95% dimetilpolisiloxano, com espessura de filme igual a 0,25 µm, 30 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro interno. O volume de injeção foi de 1,5 µL. A saída da coluna cromatográfica foi conectada

a um módulo divisor de fluxo com controle de pressão, possibilitando a conexão simultânea de três diferentes detectores: um detector fotométrico de chama (DFC) de duplo canal (enxofre e fósforo), um detector de nitrogênio e fósforo (DNF) e um espectrômetro de massas (EM) marca Agilent, modelo MSD 5975C. Foi utilizada ionização por elétrons, com energia de 70 eV e faixa de varredura de 40 a 600 Da. Os cromatogramas de DFC e DNF foram utilizados para a verificação inicial da presença de compostos contendo enxofre ou nitrogênio. A partir dos tempos de retenção obtidos, passava-se ao cromatograma de íons totais (CIT), calculando-se os índices de retenção e comparando-os com as tabelas disponíveis nas bases de dados. Para isso, foram feitas injeções prévias de séries de

alcanos nas mesmas condições utilizadas. Os resultados dos espectros de massas dos picos cromatográficos obtidos foram comparados com os disponíveis nas bases de dados *OPCW Central Analytical Database* (OCAD v.15 2012)<sup>16</sup> e *OPCW Validation Group Working Database* (VGWD 2012).<sup>17</sup>

### 3. Resultados e discussões

#### 3.1. Análises das amostras de solo

Os resultados das análises das amostras de solo revelaram a presença de sulfeto de *bis*(2-hidroxieta), também chamado de

tiodiglicol. Esse composto está relacionado na tabela 2B do anexo sobre substâncias químicas da CPAQ<sup>3</sup> e tanto pode ser considerado um precursor na síntese do gás mostarda, como também um produto de degradação (Figura 5). Por isso, dependendo do cenário do local de amostragem, a identificação de tiodiglicol pode trazer indícios da tentativa de produção de mostardas ou mesmo do uso delas no terreno.

A identificação foi conseguida após sililação de uma alíquota da amostra original, conforme o método de preparo descrito na seção 2.2. Desse modo, a substância encontrada foi o sulfeto de *bis*(2-trimetilsililoxietila), como mostrado na reação da Figura 6.

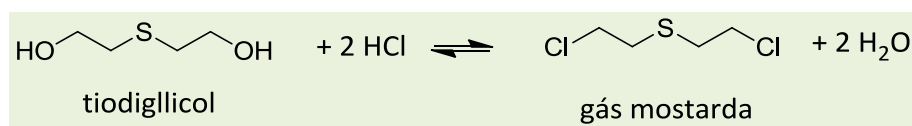


Figura 5. Síntese do gás mostarda a partir do tiodiglicol

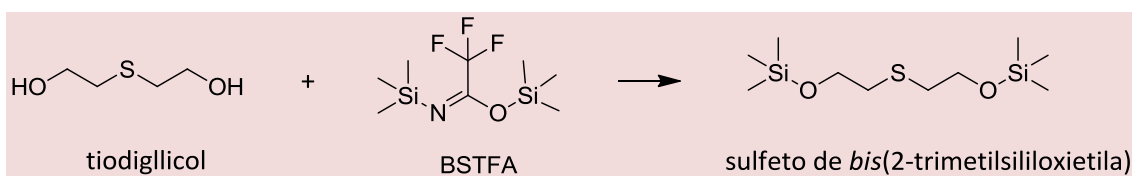
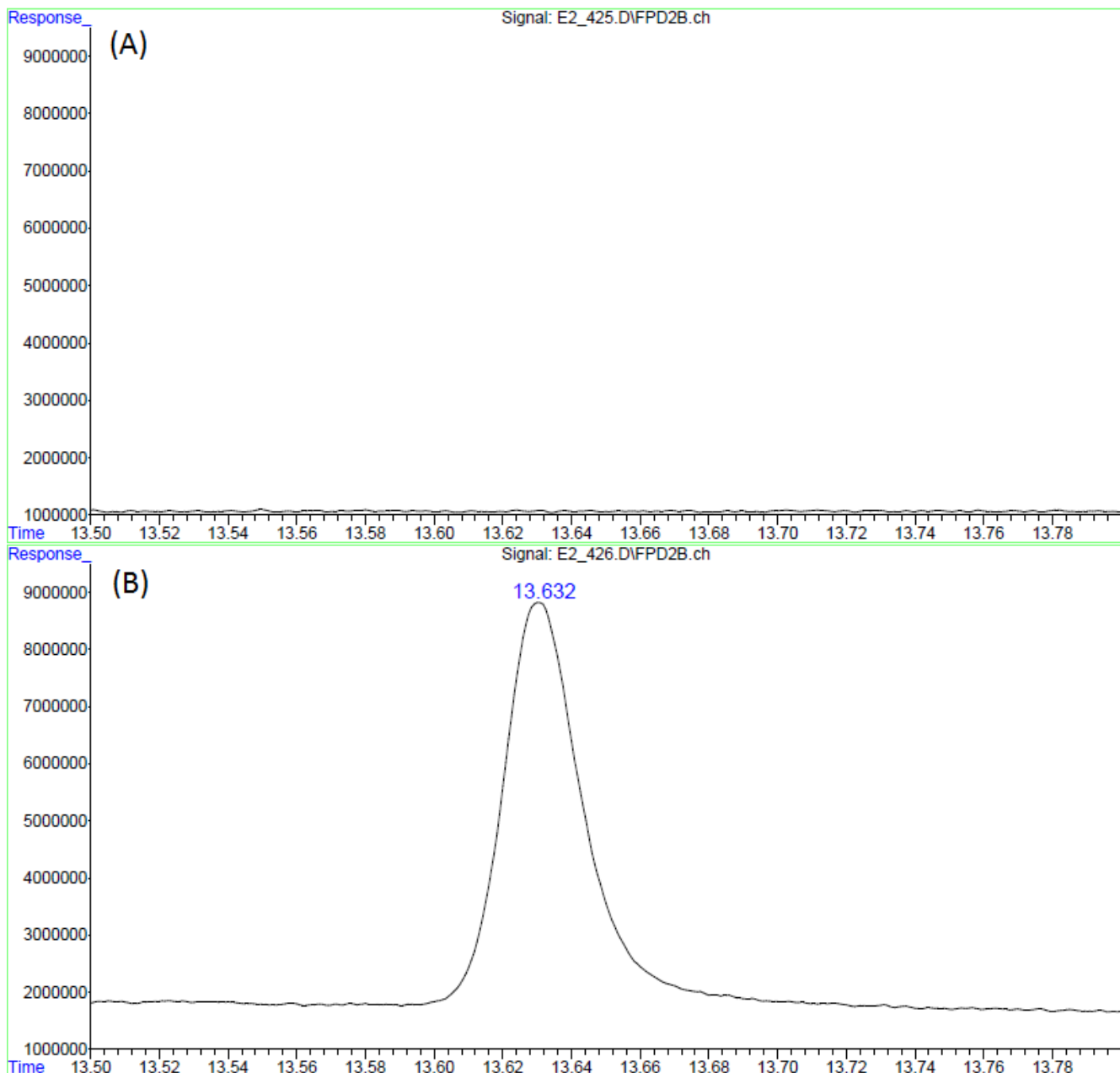


Figura 6. Derivatização do tiodiglicol com BSTFA

Os cromatogramas da Figura 7 mostram que a amostra apresentou um pico intenso no canal de enxofre do DFC no tempo de retenção igual a 13,6 min. O branco realizado imediatamente antes da análise da amostra não apresentou qualquer sinal nessa mesma região.

A partir do tempo de retenção medido de 13,6 min, calculou-se o índice de retenção, obtendo-se o valor de 1424, compatível com o encontrado na OCAD<sup>16</sup> de  $1424 \pm 20$  para o sulfeto de *bis*(2-trimetilsililoxietila).

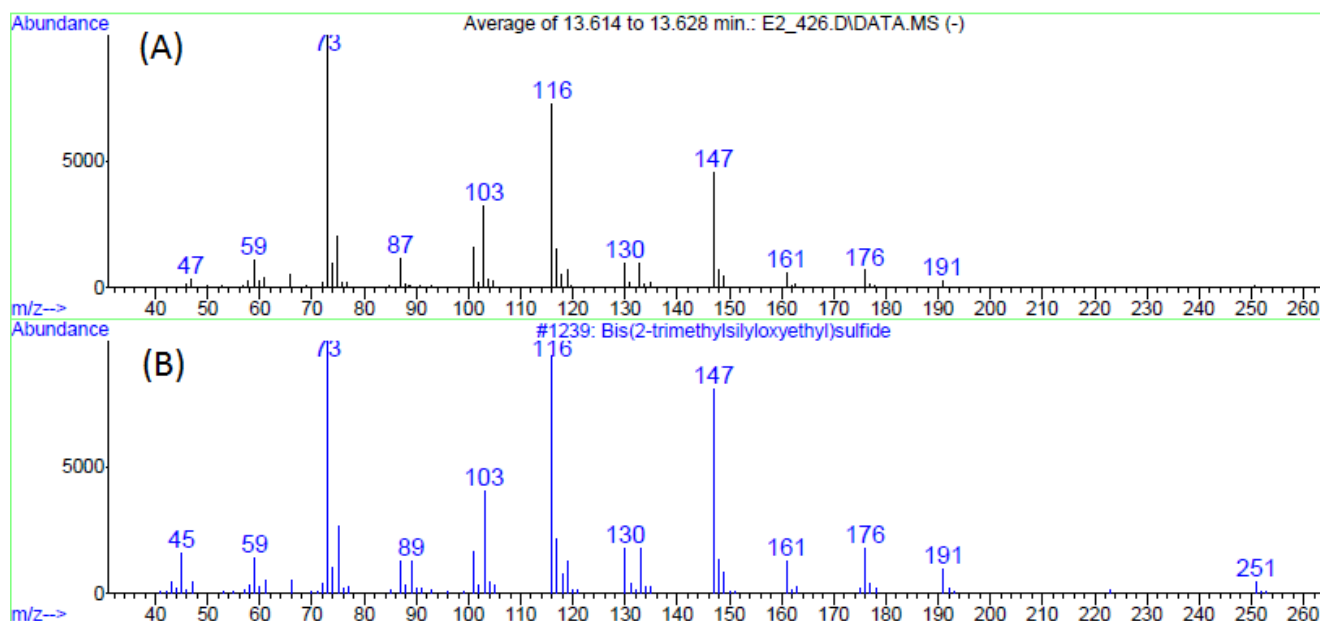




**Figura 7.** Cromatograma obtido no DFC: A) branco; B) amostra, indicando a presença de composto contendo enxofre no tempo de retenção igual a 13,6 min.

O espectro de massas da substância de tempo de retenção igual a 13,6 min é apresentado na Figura 8A. O íon-base de  $m/z$  73 é muito comum em compostos submetidos a silições e se deve ao fragmento trimetilsilila  $[C_3H_9Si]^+$ . Os íons 116 e 147 são associados aos fragmentos

trimetilsililoxietila  $[C_5H_{12}OSi]^+$  e  $[C_5H_{11}OSSi]^+$ , respectivamente. O espectro obtido apresentou índice similaridade de 91% quando comparado com o espectro do sulfeto de *bis*(2-trimetilsililoxietila) disponível na OCAD<sup>16</sup> (Figura 8B).



**Figura 8.** A) Espectro de massas da substância de tempo de retenção igual a 13,6 min; B) espectro de massas do sulfeto de *bis*(2-trimetilsililoxietila) encontrado na OCAD<sup>16</sup>

### 3.2. Análises das amostras de piso de PVC

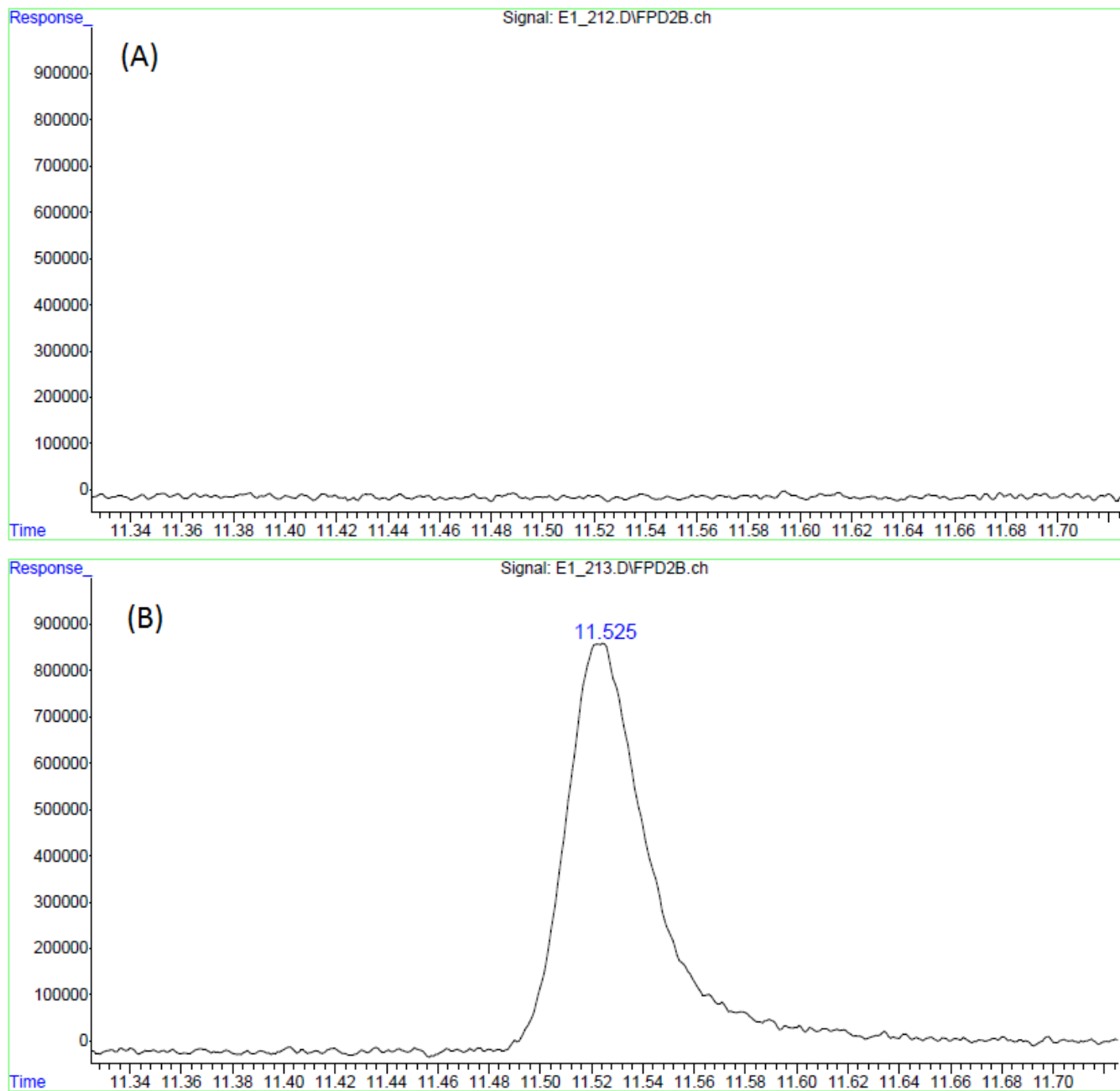
Em uma das amostras de piso de PVC foram identificadas as substâncias sulfeto de *bis*(2-cloroetila), 1,2-*bis*(2-cloroetil)etano e *bis*(2-cloroetil)éter.

As Figuras 9 e 10 mostram os resultados que levaram à identificação de sulfeto de *bis*(2-cloroetila).

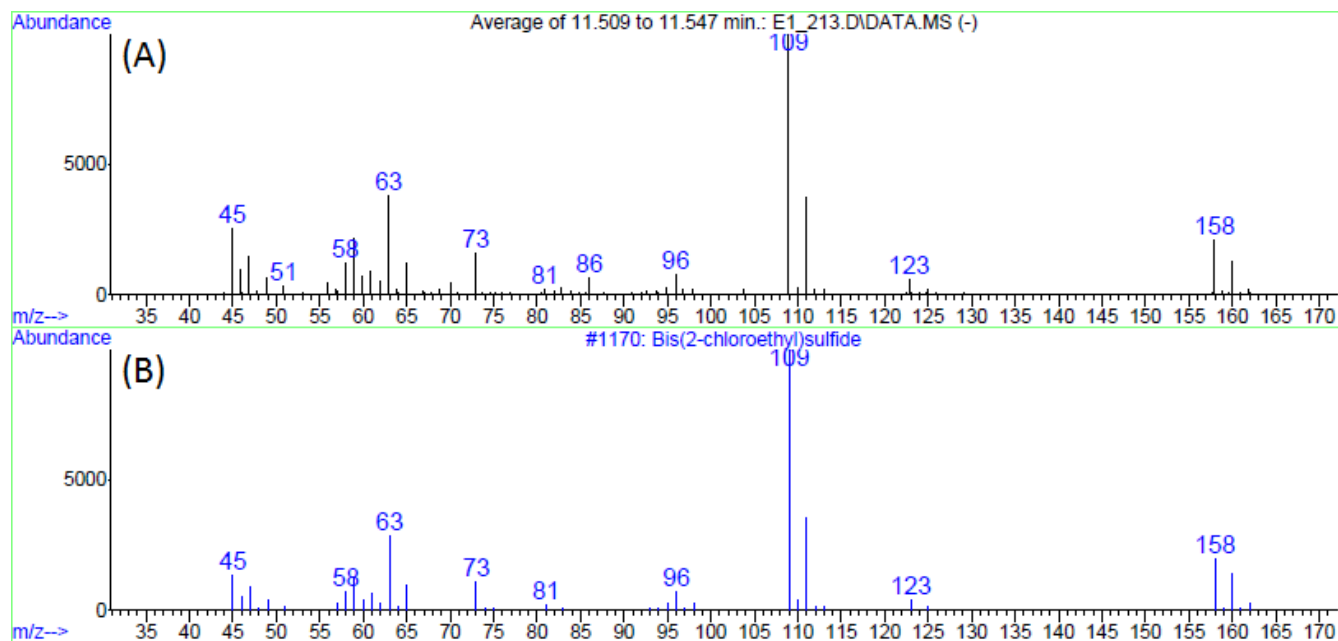
Nos cromatogramas obtidos com o detector fotométrico de chama no canal de enxofre, observam-se as diferenças entre o branco e a amostra no tempo de retenção de 11,5 min, indicando a presença de um composto contendo enxofre (Figura 9).

A partir do tempo de retenção medido, calculou-se o índice de retenção, obtendo-se o valor de 1179, compatível com o valor tabelado na OCAD<sup>16</sup> de  $1178 \pm 20$  para o sulfeto de *bis*(2-cloroetila).

O espectro de massas desse pico é apresentado na Figura 10A. O íon-base ( $m/z = 109$ ) é associado ao fragmento  $[M - CH_2Cl]^+$  do gás mostarda e o íon 158 corresponde ao íon-molecular. Notam-se ainda que as intensidades dos íons 111 e 160 correspondem àquelas devidas aos isótopos dos átomos de cloro (cerca de 30% e 70% dos respectivos íons de  $m/z$  109 e 158). O índice de similaridade foi de 97% com o espectro do sulfeto de *bis*(2-cloroetila) encontrado na OCAD<sup>16</sup> (Figura 10).



**Figura 9.** Cromatograma obtido no DFC: A) branco; B) amostra, indicando a presença de composto contendo enxofre no tempo de retenção igual a 11,5 min.



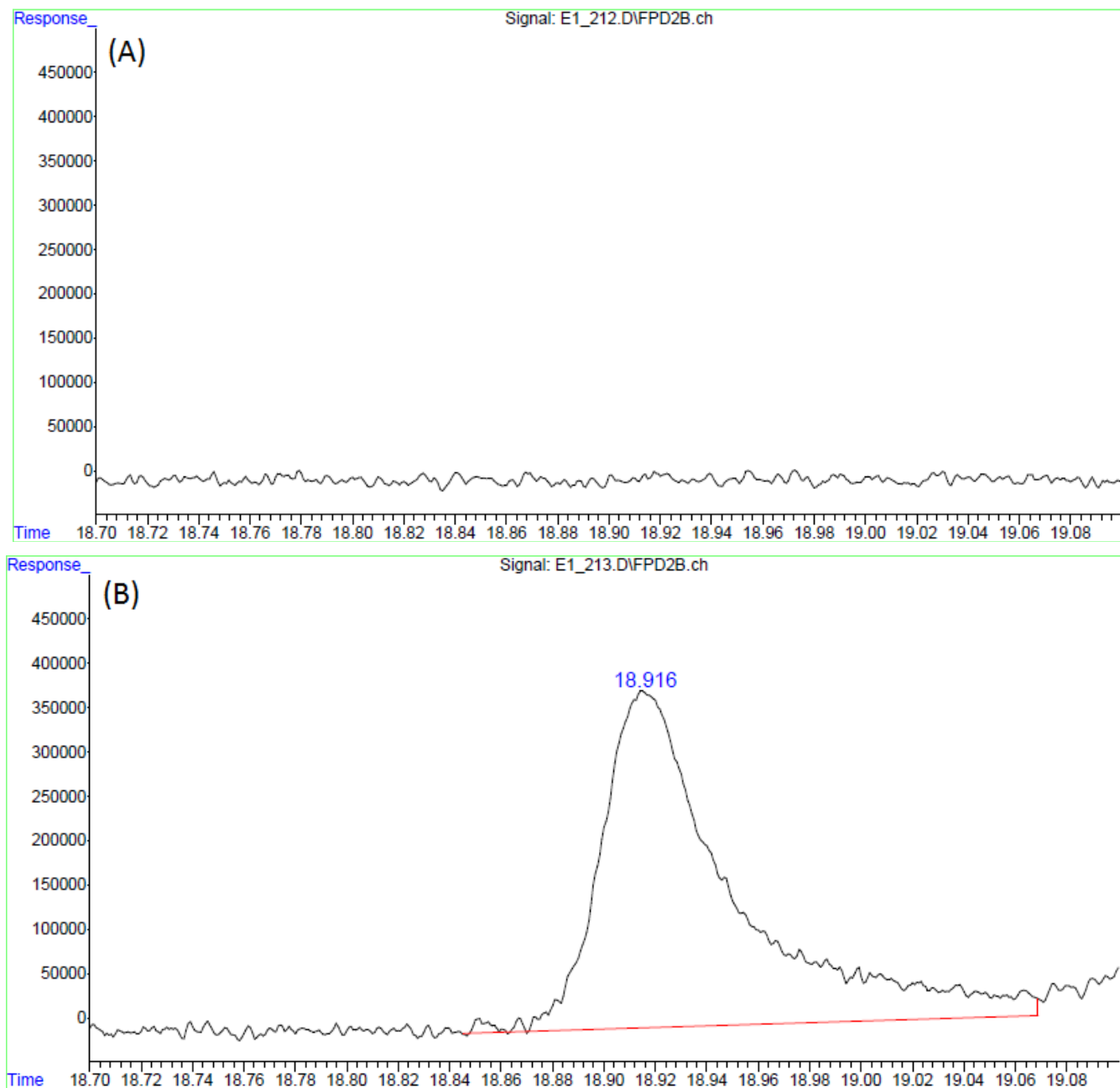
**Figura 10.** A) Espectro de massas da substância de tempo de retenção igual a 11,5 min; B) espectro de massas do sulfeto de *bis*(2-cloroetila) encontrado na OCAD<sup>16</sup>

As Figuras 11 e 12 mostram os resultados que permitiram a identificação de 1,2-*bis*(2-cloroetil)etano em uma das amostras de PVC. A presença de um composto sulfurado na amostra foi observada no DFC pela aparição de um pico cromatográfico no tempo de retenção de 18,9 min (Figura 11).

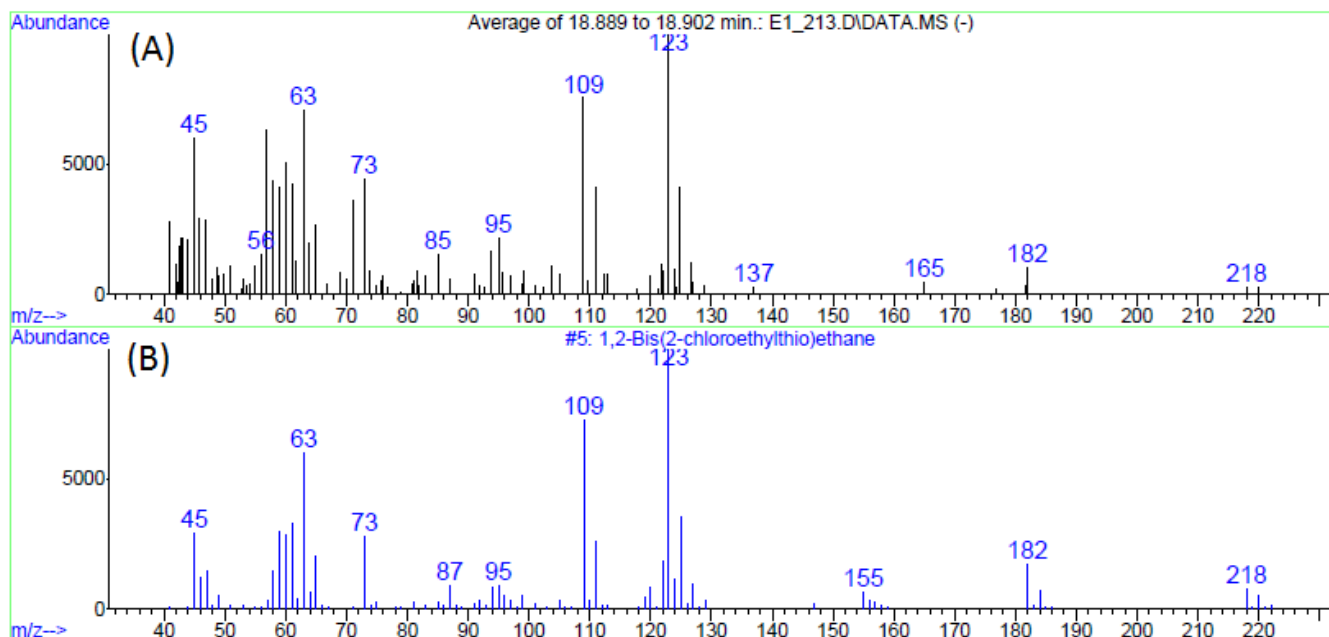
A partir do tempo de retenção de 18,9 min medido, calculou-se o índice de

retenção, obtendo-se o valor de 1704, compatível com o valor tabelado na OCAD<sup>16</sup> de  $1703 \pm 20$  para o 1,2-*bis*(2-cloroetil)etano.

O espectro de massas desse pico apresentou índice de similaridade de 98% com o espectro do 1,2-*bis*(2-cloroetil)etano encontrado na OCAD<sup>16</sup> (Figura 12).



**Figura 11.** Cromatograma obtido no DFC: A) branco; B) amostra, indicando a presença de composto contendo enxofre no tempo de retenção igual a 18,9 min.



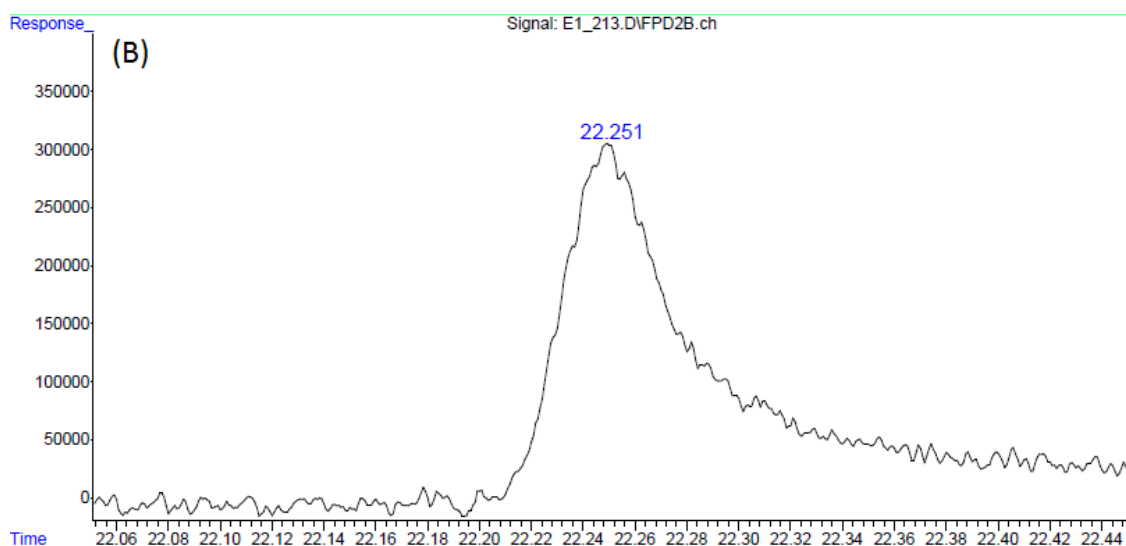
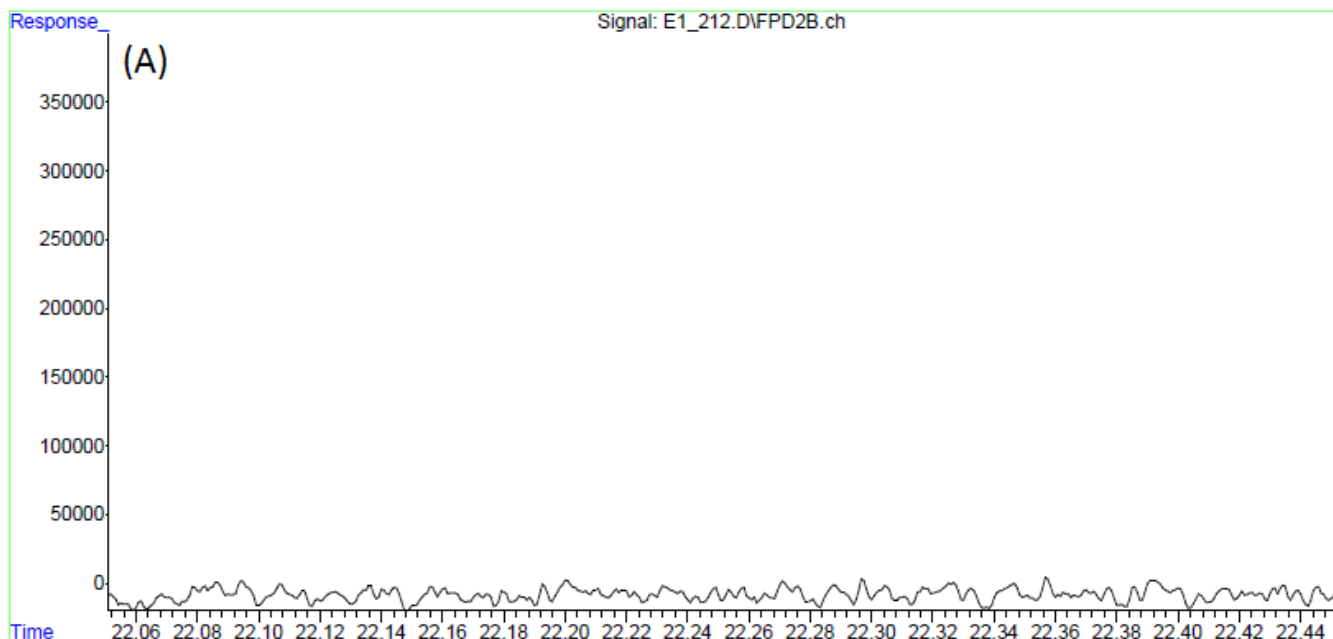
**Figura 12.** A) Espectro de massas da substância de tempo de retenção igual a 18,9 min; B) espectro de massas do 1,2-*bis*(2-cloroetil)etano encontrado na OCAD<sup>16</sup>

As Figuras 13 e 14 mostram os resultados que levaram à identificação de 1,2-*bis*(2-cloroetil)éter em uma das amostras de PVC.

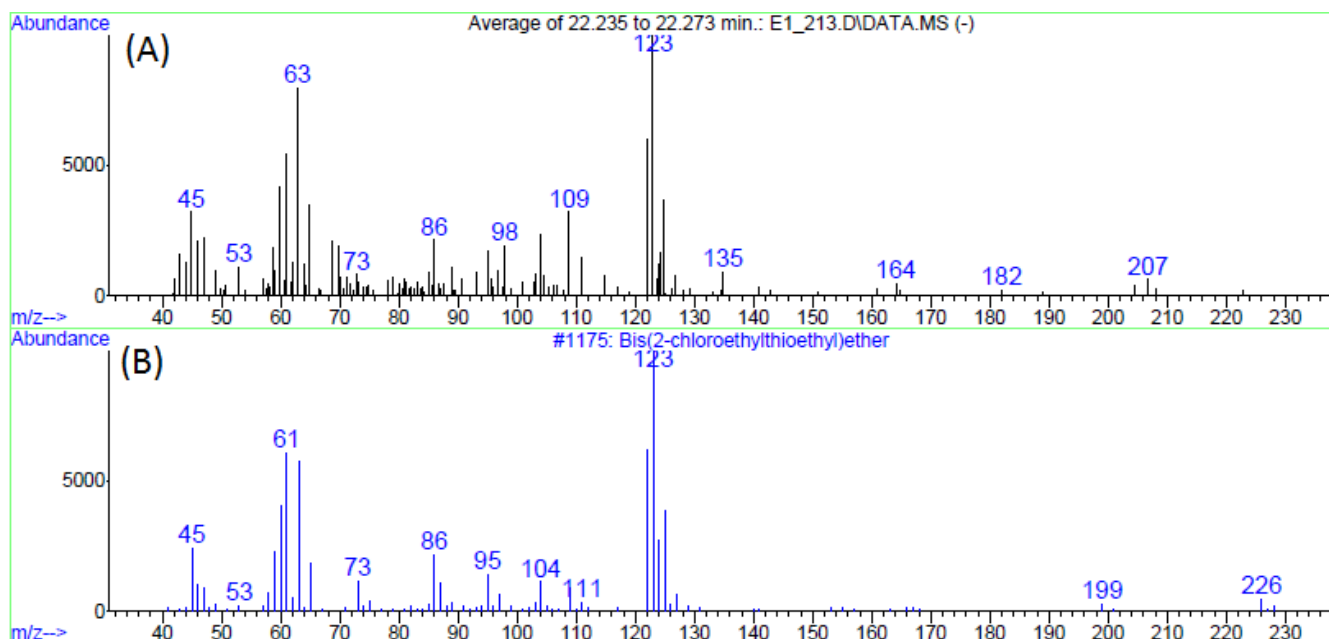
O cromatograma da amostra obtido no DFC indicou a presença de substância contendo enxofre no tempo de retenção de 22,25 min (Figura 13B). O índice de retenção calculado com esse tempo foi de 1997,

compatível com o valor tabelado na OCAD<sup>16</sup> de  $1990 \pm 20$  para o *bis*(2-cloroetil)éter.

O espectro de massa desse pico é apresentado na Figura 14. O íon-base ( $m/z = 123$ ) é associado ao fragmento  $[C_4H_8ClS]^+$ . O íon-molecular ( $m/z=262$ ) não possui intensidade suficiente para ser detectado. O índice de similaridade foi de 90% com o espectro do *bis*(2-cloroetil)éter encontrado na OCAD<sup>16</sup> (Figura 14).



**Figura 13.** Cromatograma obtido no DFC: A) branco; B) amostra, indicando a presença de composto contendo enxofre no tempo de retenção igual a 22,25 min.

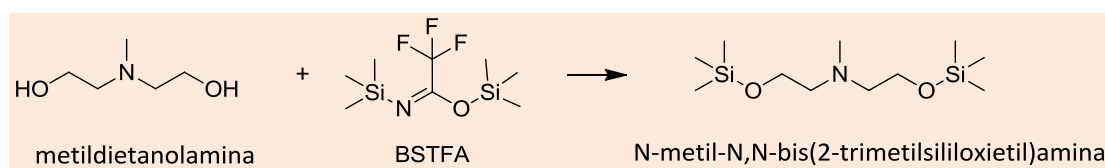


**Figura 14.** A) Espectro de massa da substância de tempo de retenção igual a 22,25 min; B) espectro de massas do bis(2-cloroetilthioetil)éter encontrado na OCAD<sup>16</sup>

### 3.3. Análises dos frascos de cromatografia

As análises dos resíduos contidos nos frascos de cromatografia revelaram a presença de metildietanolamina e tiodiglicol. A identificação de ambas as substâncias foi conseguida após sililação de uma alíquota da

amostra original, conforme o método de preparo descrito na seção 2.5. A sililação do tiodiglicol foi descrita anteriormente na Figura 6 e produz o sulfeto de bis(2-trimetilsililoxietila). A reação da metildietanolamina com o BSTFA produz o *N*-metil-*N,N*-bis(2-trimetilsililoxietil)amina e é mostrada na Figura 15.

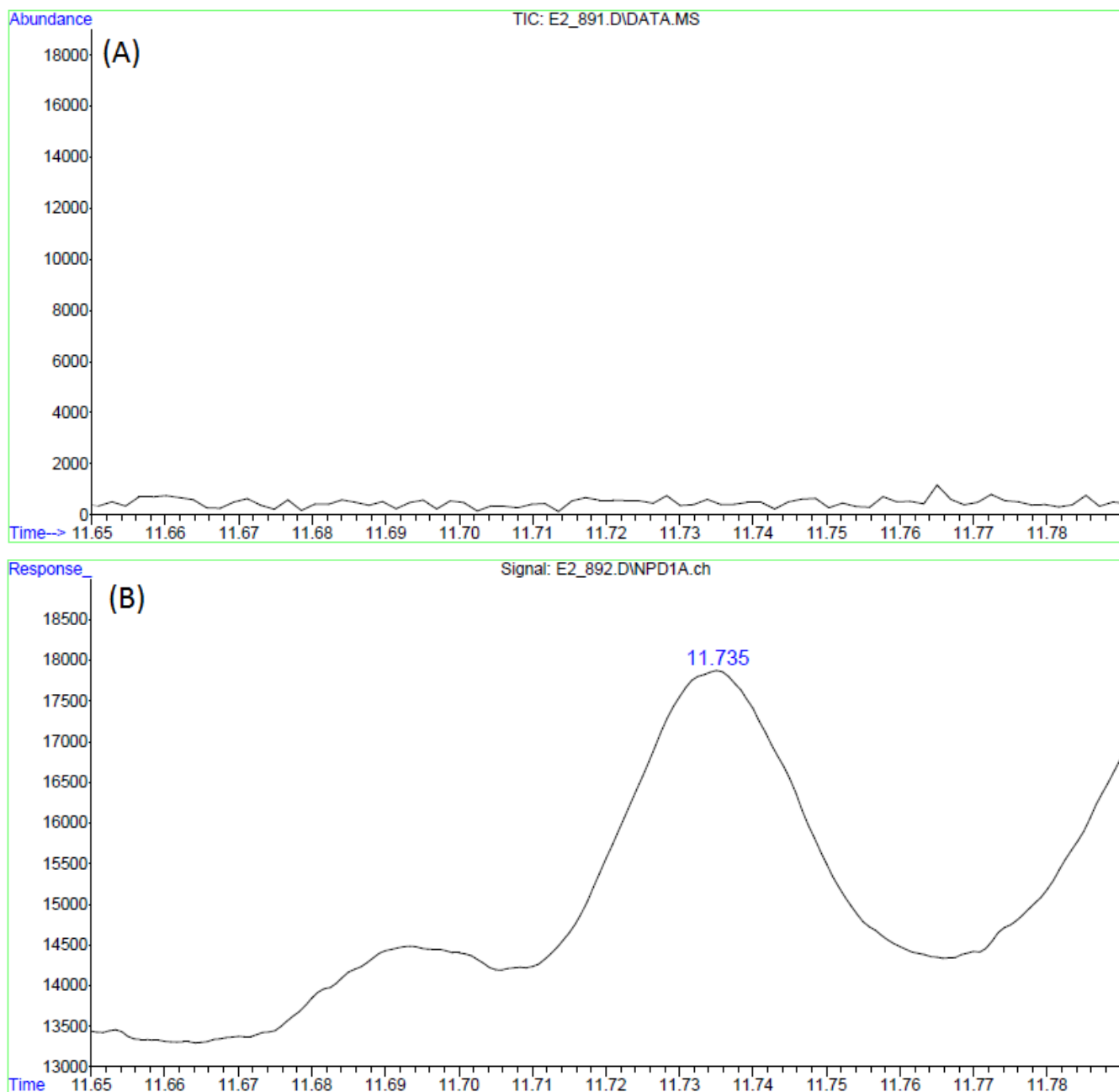


**Figura 15.** Sililação da metildietanolamina

As Figuras 16 e 17 mostram os resultados que permitiram a identificação de *N*-metil-*N,N*-bis(2-trimetilsililoxietil)amina na amostra.

O cromatograma da amostra obtido no DNF indicou a presença de um composto contendo nitrogênio ou fósforo no tempo de retenção de 11,7 min.



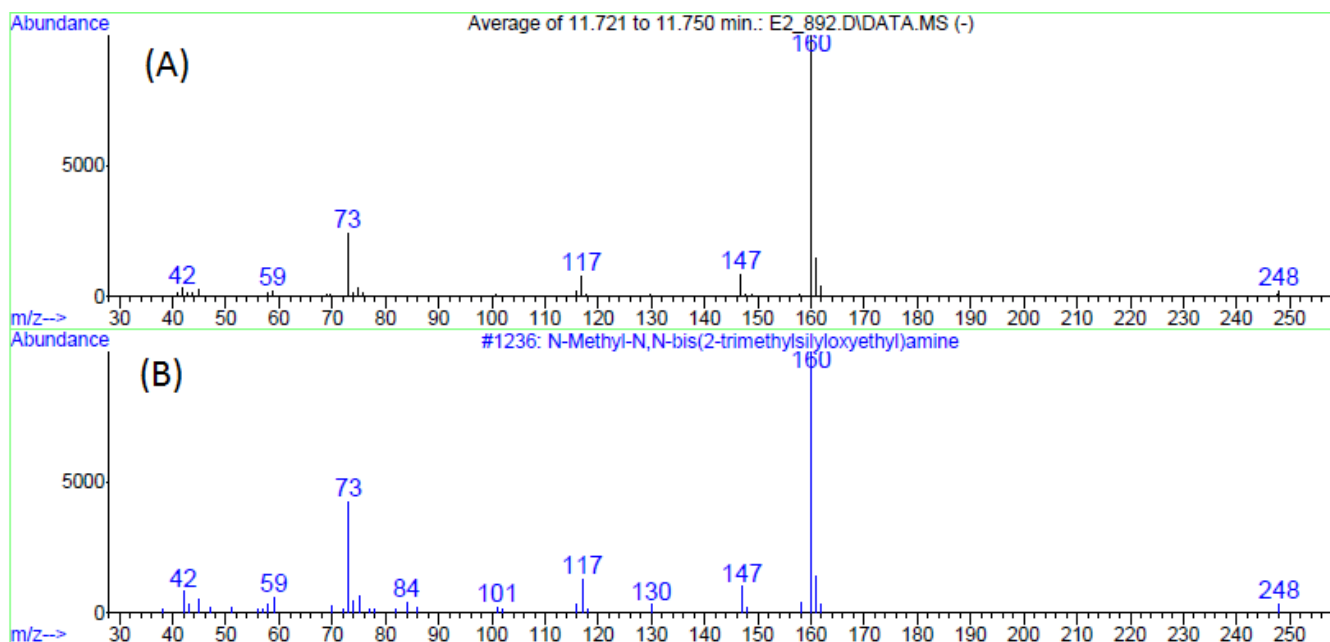


**Figura 16.** Cromatograma obtido no DNF: A) branco; B) amostra, indicando a presença de composto contendo nitrogênio ou fósforo no tempo de retenção igual a 11,7 min.

A partir do tempo de retenção de 11,7 min medido, calculou-se o índice de retenção, obtendo-se o valor de 1301, compatível com o valor tabelado na VGWD<sup>17</sup> de  $1314 \pm 20$  para o N-metil-N,N-bis(2-trimetilsililoxietil)amina.

O espectro de massas desse pico é apresentado na Figura 17. O íon-base ( $m/z =$

160) é associado à perda de um grupo trimetilsililoximetila do íon molecular, formando o fragmento  $[C_7H_{18}NOSi]^+$ . O íon de  $m/z$  262 corresponde à perda de metila  $[M-CH_3]^+$ . O índice de similaridade foi de 90% com o espectro do N-metil-N,N-bis(2-trimetilsililoxietil)amina encontrado na OCAD<sup>16</sup> (Figura 17).

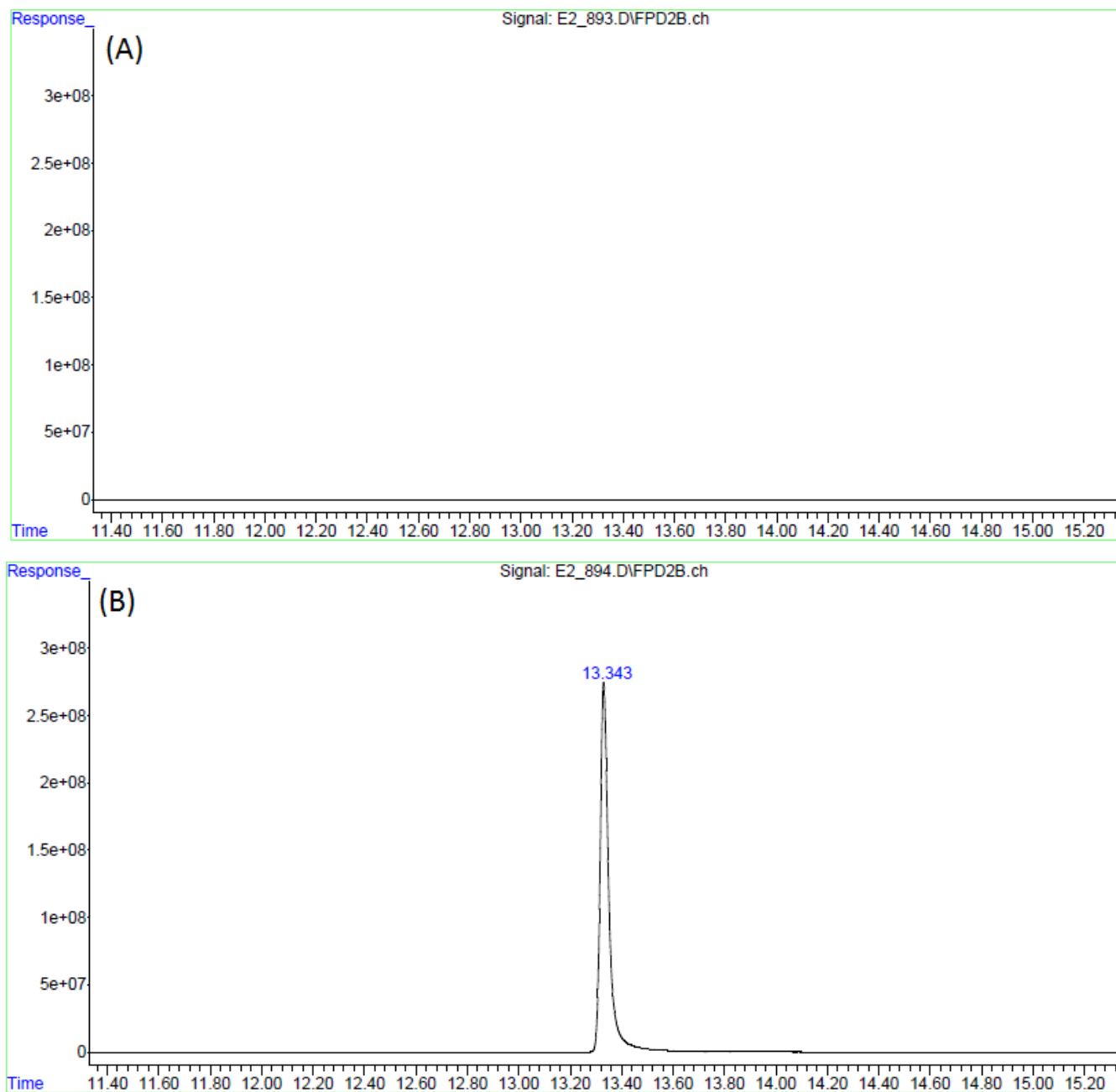


**Figura 17.** A) Espectro de massas da substância de tempo de retenção igual a 11,8 min; B) espectro de massas do N-metil-N,N-bis(2-trimetilsililoxietil)amina, disponível na OCAD<sup>16</sup>

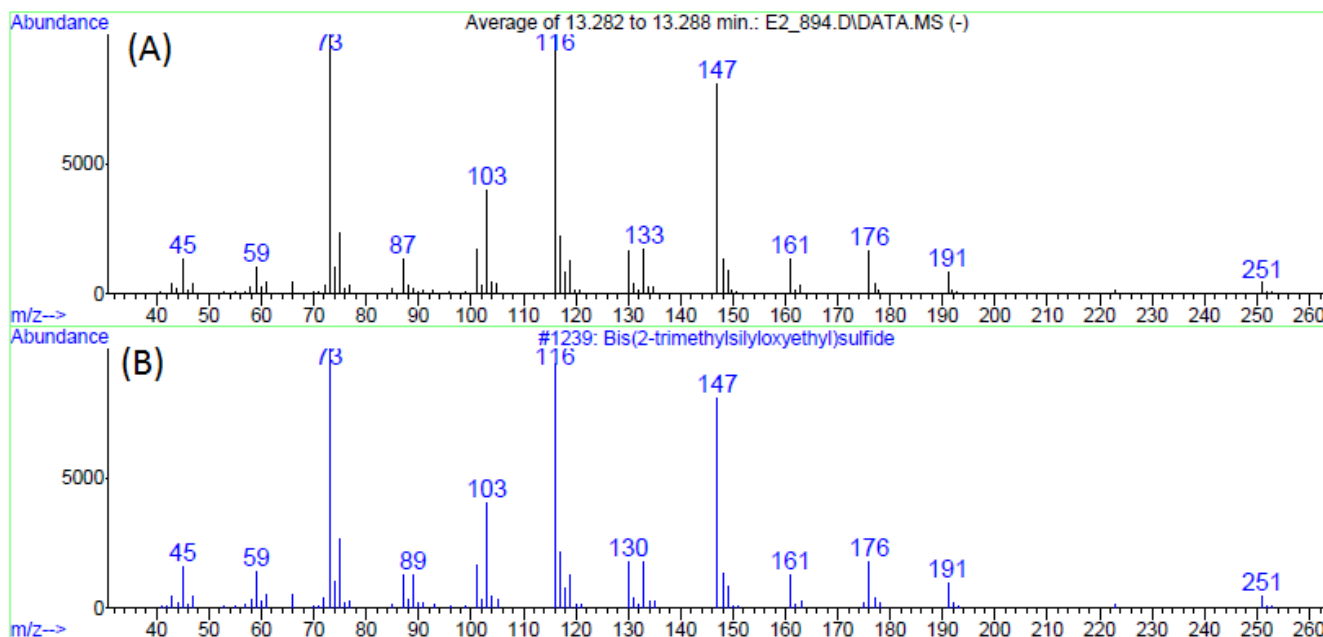
As Figuras 18 e 19 mostram os resultados da identificação do sulfeto de *bis*(2-trimetilsililoxietila).

O cromatograma da amostra obtido no DFC indicou a presença de composto contendo enxofre no tempo de retenção de 13,3 min. A partir desse tempo de retenção medido, calculou-se o índice de retenção, obtendo-se o valor de 1409, compatível com o valor tabelado na VGWD<sup>17</sup> de  $1424 \pm 20$  para o sulfeto de *bis*(2-trimetilsililoxietil).

O espectro de massas obtido no tempo de retenção de 13,3 min é apresentado na Figura 19. Como já abordado no item 3.1, o íon-base ( $m/z$  73) se deve ao fragmento trimetilsilila  $[C_3H_9Si]^+$ . Os íons 116 e 147 são associados aos fragmentos trimetilsililoxietila  $[C_5H_{12}OSi]^+$  e  $[C_5H_{11}OSSi]^+$ , respectivamente. O espectro obtido apresentou índice de similaridade de 94% quando comparado com o espectro do sulfeto de *bis*(2-trimetilsililoxietila) disponível na VGWD<sup>17</sup> (9).



**Figura 18.** Cromatograma obtido no DFC: A) branco; B) amostra, indicando a presença de composto com tempo de retenção igual a 13,3 min. contendo enxofre

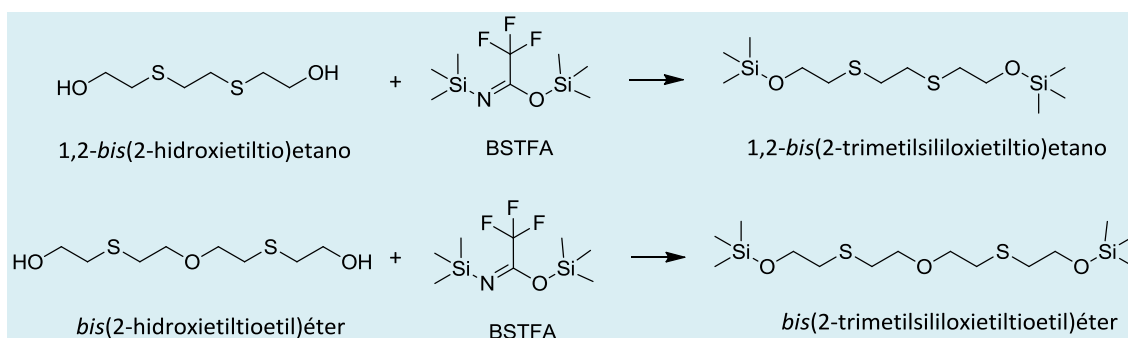


**Figura 19.** a) Espectro de massas da substância de tempo de retenção igual a 13,3 min.; b) espectro de massas do sulfeto de *bis*(2-trimetilsililoxietil), disponível na VGWD<sup>17</sup>

### 3.4. Análises das amostras de água

Os resultados das análises de água revelaram a presença de 1,2-*bis*(2-hidroxietiltilio)etano e *bis*(2-hidroxietiltilioetil)éter. Esses compostos são, respectivamente, precursores da sesquimostarda (1,2-*bis*(2-cloroetiltilio)etano) e da mostarda O (*bis*(2-cloroetiltilioetil)éter) e

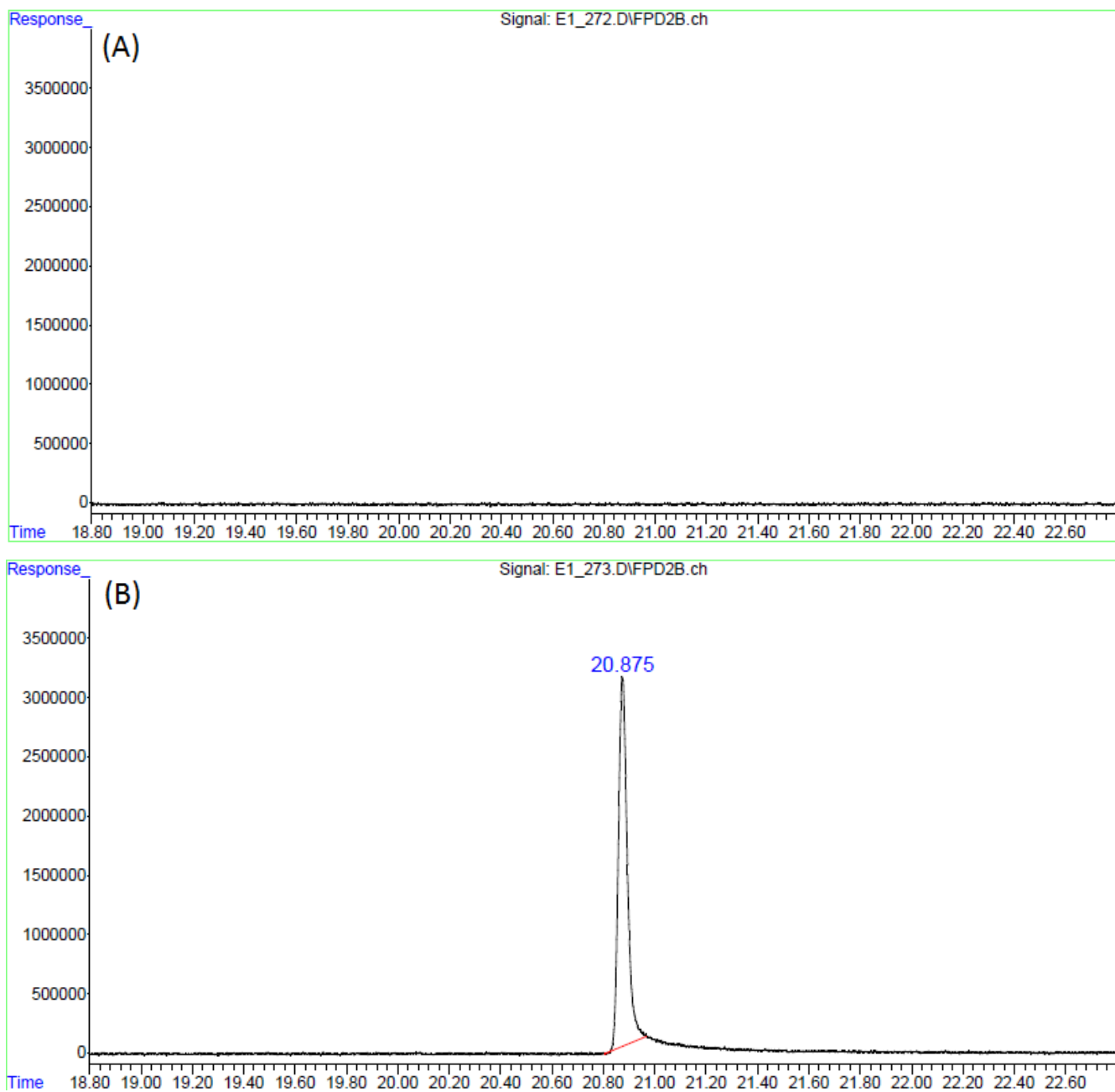
estão relacionados na tabela 2B da CPAQ.<sup>3</sup> Podem também ser considerados como produtos de degradação dessas mesmas substâncias em água. Todas as substâncias foram identificadas após siliilação de uma alíquota da amostra original, conforme o método de preparo descrito na seção 2.3. A Figura 20 mostra os derivados siliilados que foram produzidos e identificados.



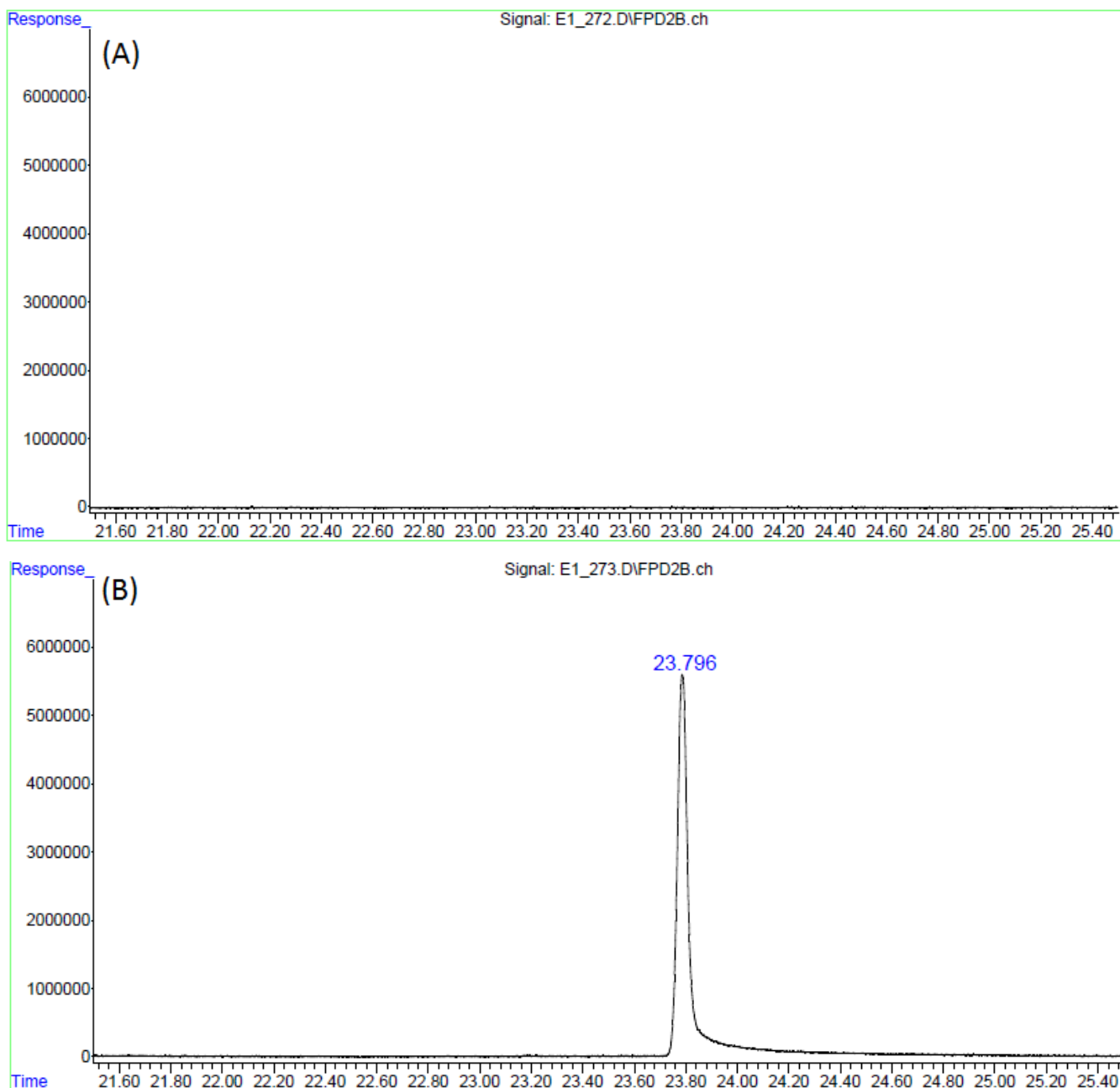
**Figura 20.** Siliilação da sesquimostarda e da mostarda O

Nos cromatogramas obtidos com o detector fotométrico de chama, observa-se a presença de compostos contendo enxofre na

amostra nos tempos de retenção de 20,88 e 23,79 min (Figuras 21 e 22).



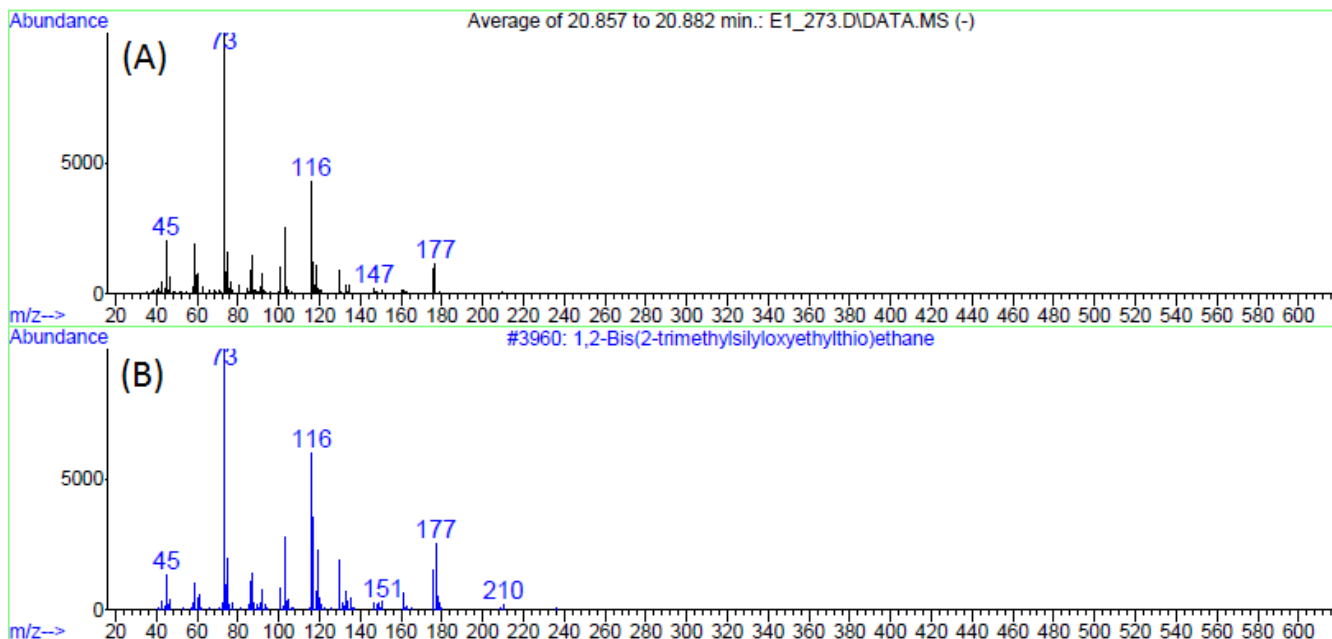
**Figura 21.** Cromatogramas obtidos no DFC: A) branco em 20,88 min; B) presença de composto contendo enxofre no tempo de retenção de 20,88 min.



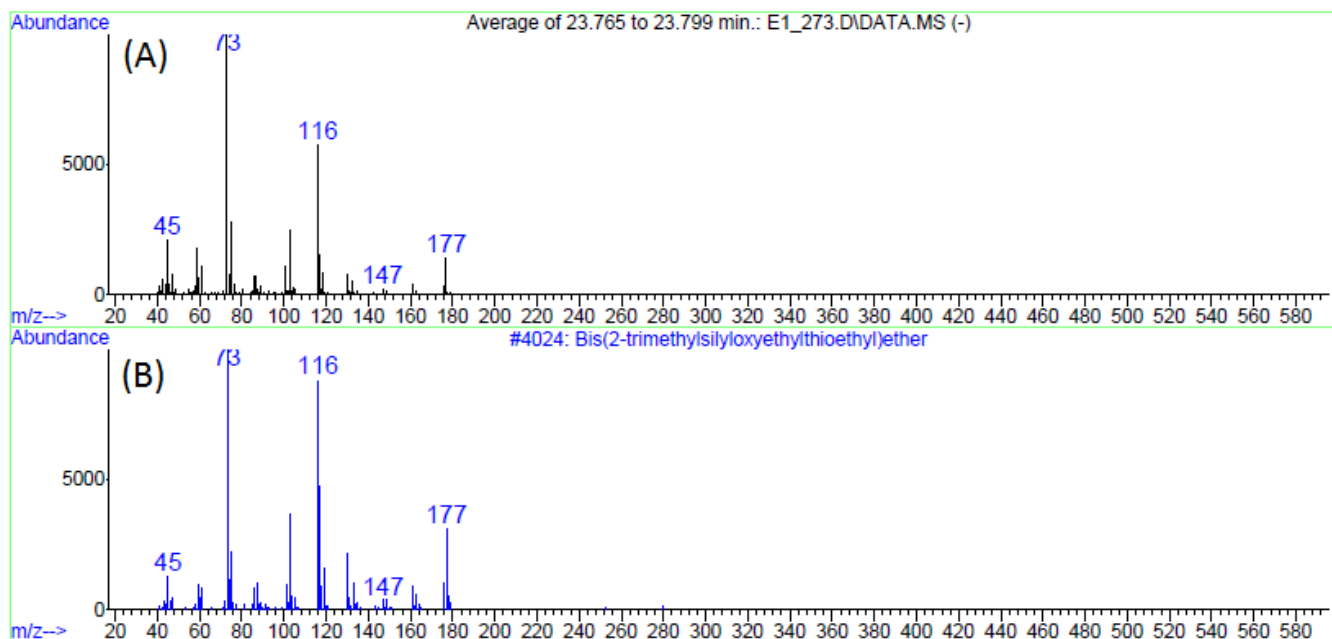
**Figura 22.** Cromatogramas obtidos no DFC: A) branco em 23,79 min; B) presença de composto contendo enxofre no tempo de retenção de 23,79 min.

Os espectros de massas obtidos nesses tempos de retenção são apresentados nas Figuras 23 e 24. Em ambos os espectros, o íon-base foi o de  $m/z$  73, característico do fragmento trimetilsilila  $[C_3H_9Si]^+$ . Os íons 116 e 177 são associados aos fragmentos trimetilsililoxietila  $[C_5H_{12}OSi]^+$  e trimetilsililoxietiltioetila  $[C_7H_{17}OSSi]^+$ , respectivamente. Quando comparado com os

espectros de massas disponíveis na OCAD,<sup>16</sup> o espectro de tempo de retenção 20,9 min obteve índice de similaridade de 91% com o do 1,2-bis(2-trimetilsililoxietiltio)etano, conforme mostrado na Figura 23. O espectro do pico em 23,8 min apresentou 91% de similaridade com o bis(2-trimetilsililoxietiltioetil)éter (Figura 24).



**Figura 23.** A) Espectro de massas da substância de tempo de retenção igual a 20,88 min; B) espectro de massas do 1,2-*bis*(2-trimetilsililoxietiltio)etano, disponível na OCAD<sup>16</sup>



**Figura 24.** A) Espectro de massas da substância de tempo de retenção igual a 23,79 min; B) espectro de massas do *bis*(2-trimetilsililoxietiltio)éter, disponível na OCAD<sup>16</sup>

### 3.5. Análises das amostras de solvente

As análises das amostras de solvente revelaram a presença de três compostos

relevantes: sulfeto de *bis*(2-cloroetila), *tris*(2-cloroetil)amina e trietanolamina. A análise direta do solvente permitiu a identificação das duas primeiras substâncias. Contudo, a sililação de uma alíquota da amostra foi

necessária para a identificação da trietanolamina, conforme o método de preparo descrito na seção 2.6. Desse modo, a

substância encontrada foi o *tris*(2-trimetilsililoxietil)amina, como mostrado na reação da Figura 25.

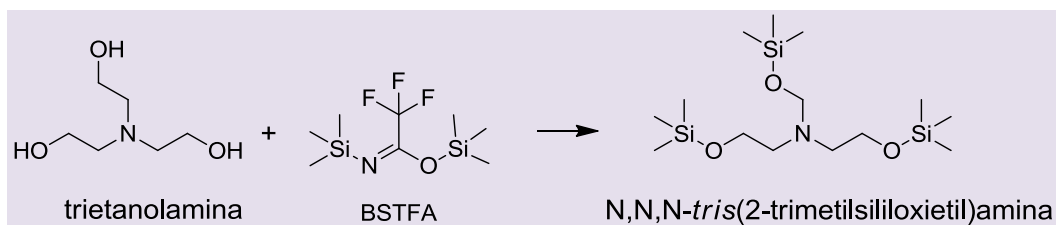
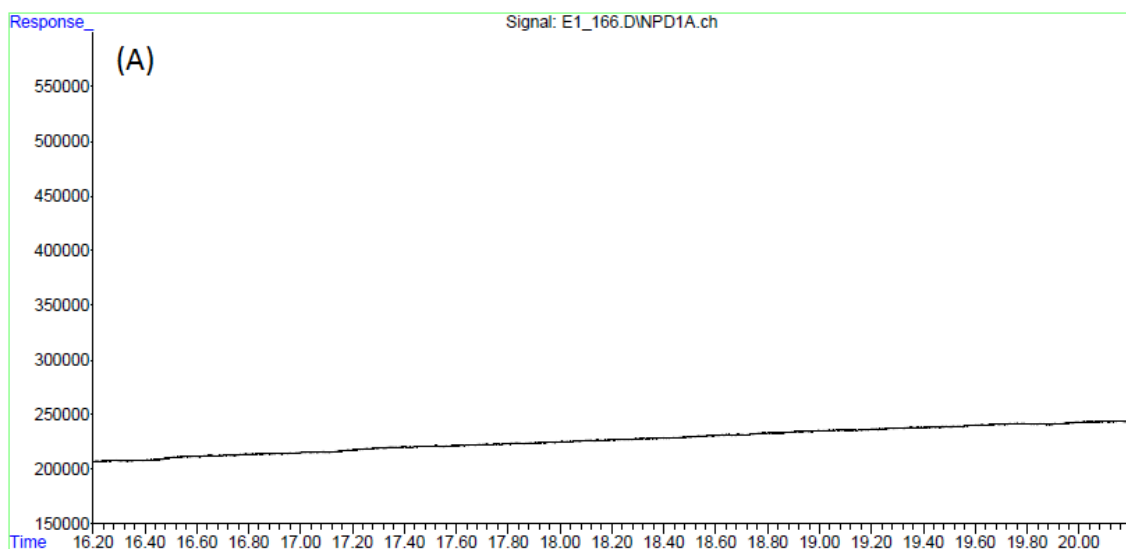


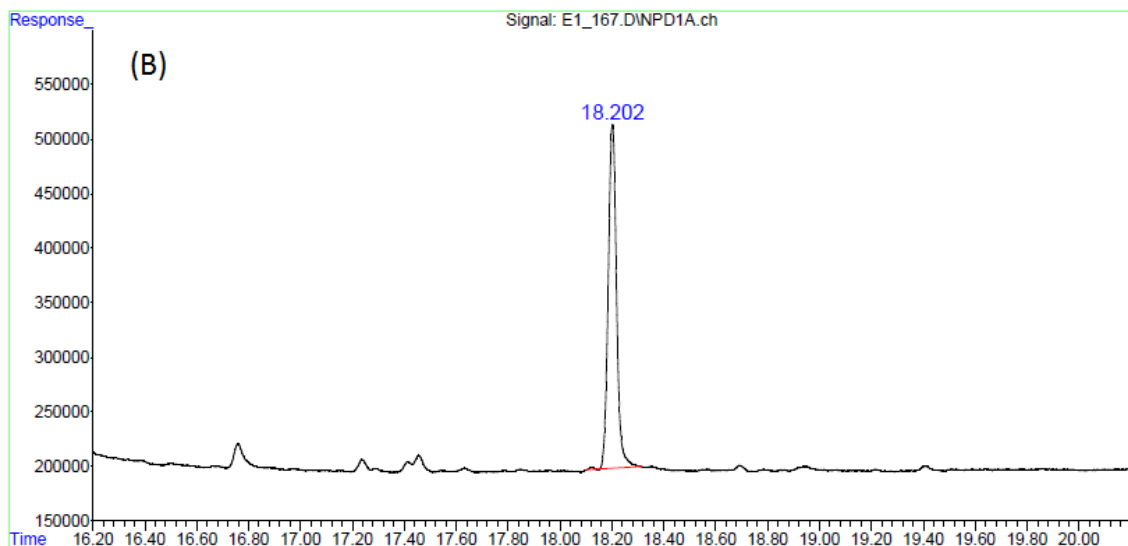
Figura 25. Derivatização da trietanolamina com BSTFA

As Figuras 26 e 27 mostram os resultados da identificação do *tris*(2-trimetilsililoxietil)amina. Os cromatogramas obtidos com o DNF mostram a presença de um composto contendo nitrogênio ou fósforo no tempo de retenção de 18,20 min (Figura 26).

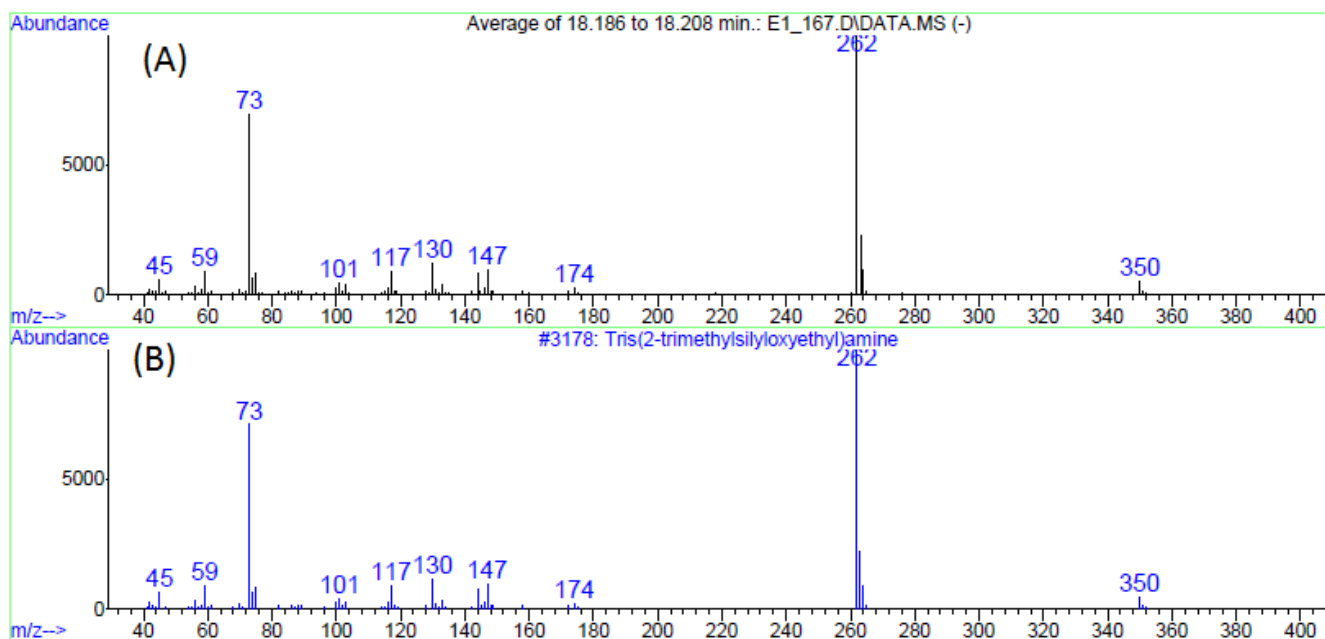
O espectro de massas obtido no mesmo tempo de retenção apresentou índice de similaridade de 95% com o espectro do *tris*(2-trimetilsililoxietil)amina presente na biblioteca da OCAD<sup>16</sup> (Figura 27). O íon-base ( $m/z$  262) corresponde ao fragmento  $[C_{11}H_{28}NO_2Si_2]^+$ , formado pela perda do grupo trimetilsililoxi do íon molecular.







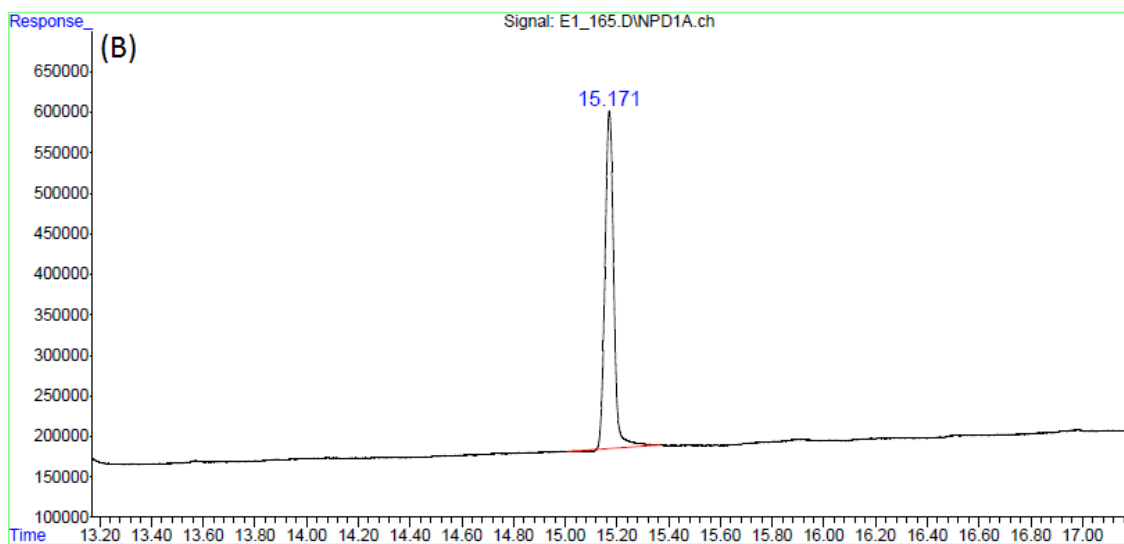
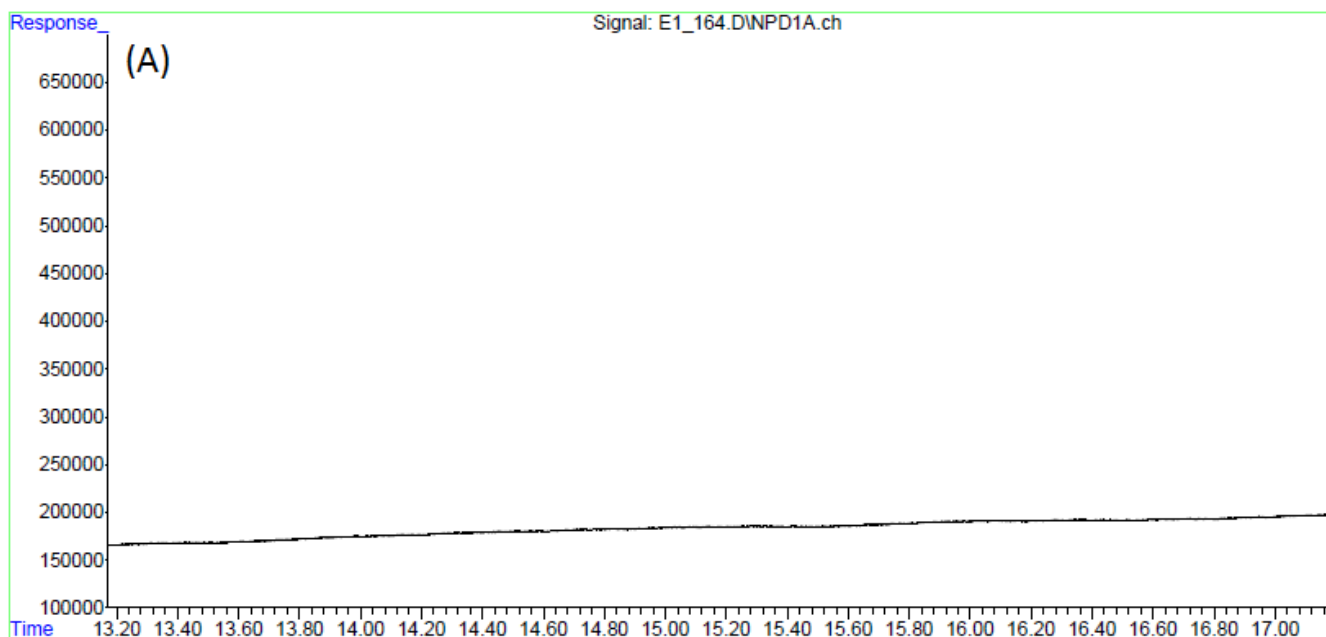
**Figura 26.** Cromatogramas obtidos no DNF: A) branco em 18,20 min; B) presença de composto contendo nitrogênio ou fósforo no tempo de retenção de 18,20 min.



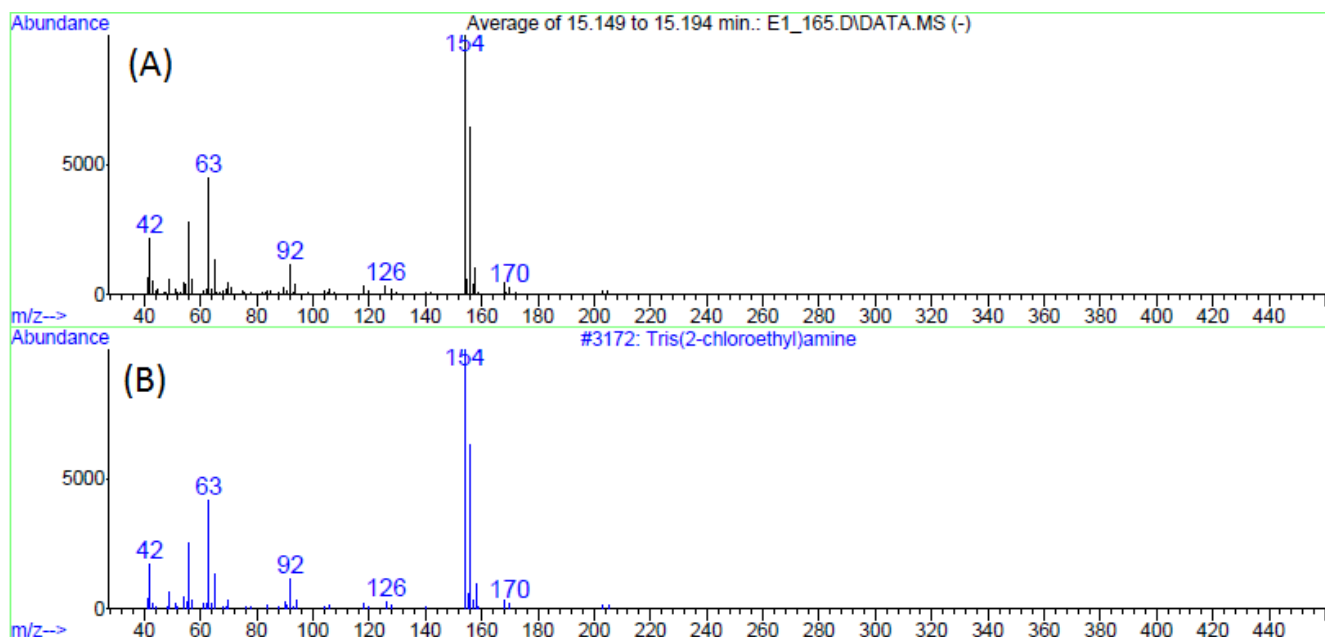
**Figura 27.** A) Espectro de massas da substância de tempo de retenção igual a 18,20 min; B) espectro de massas do *tris*(2-trimetilsililoxietil)amina disponível na OCAD<sup>16</sup>

As Figuras 28 e 29 mostram os resultados da identificação do *tris*(2-cloroetil)amina ou HN3. Os cromatogramas obtidos com o DNF mostram a presença de um composto contendo nitrogênio ou fósforo na amostra no tempo de retenção de 15,17 min (Figura 28).

O espectro de massas obtido nesse mesmo tempo de retenção apresentou índice de similaridade de 98% com o espectro do *tris*(2-cloroetil)amina presente na biblioteca da OCAD<sup>16</sup> (Figura 28). O íon-base ( $m/z$  154) corresponde ao fragmento  $[M - CH_2Cl]^+$ .



**Figura 28.** Cromatogramas obtidos no DNF: A) branco em 15,17 min; B) presença de composto contendo nitrogênio ou fósforo no tempo de retenção de 15,17 min.

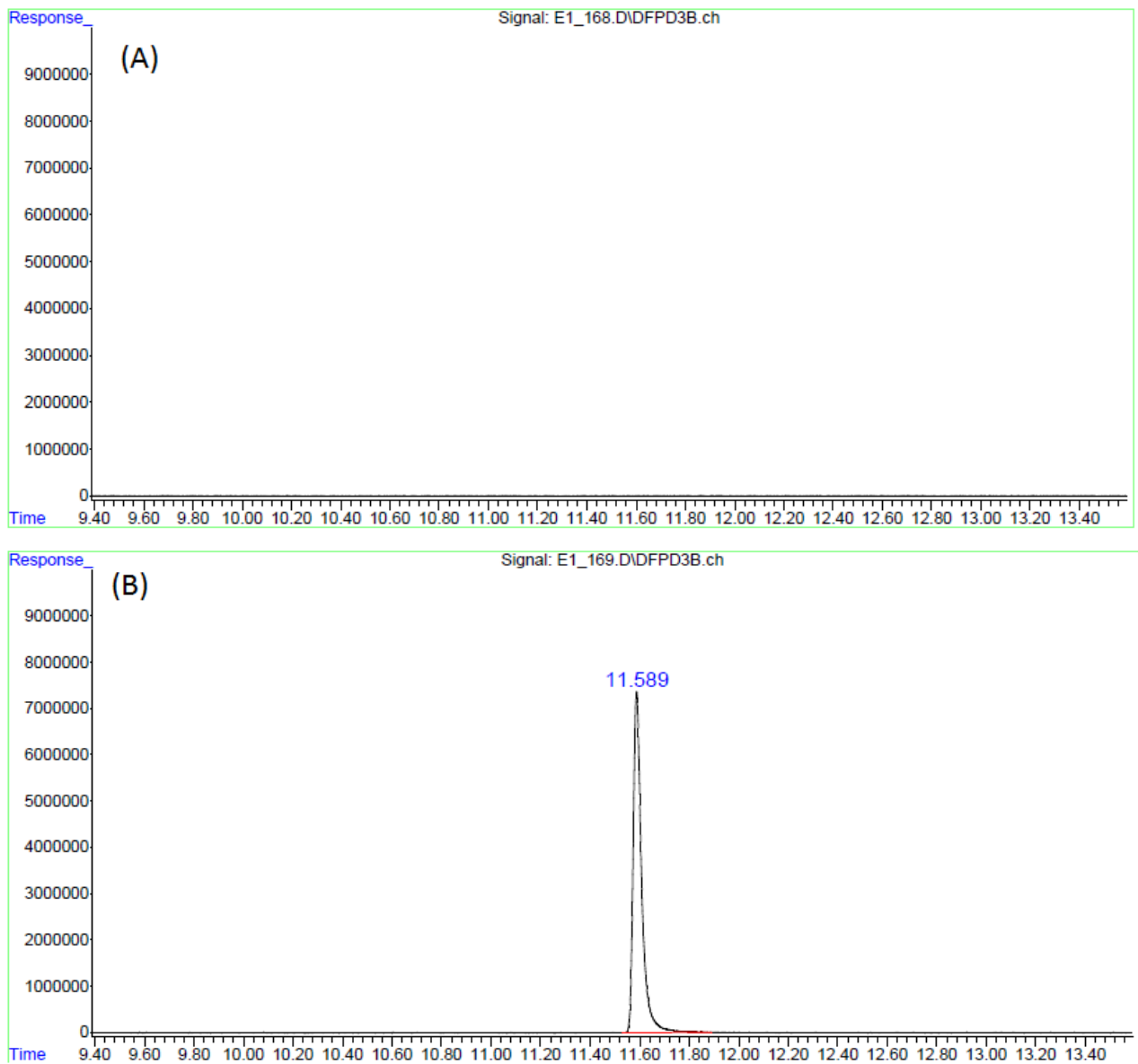


**Figura 29.** A) Espectro de massas da substância de tempo de retenção igual a 15,17 min; B) espectro de massas do *tris*(2-cloroetil)amina disponível na OCAD<sup>16</sup>

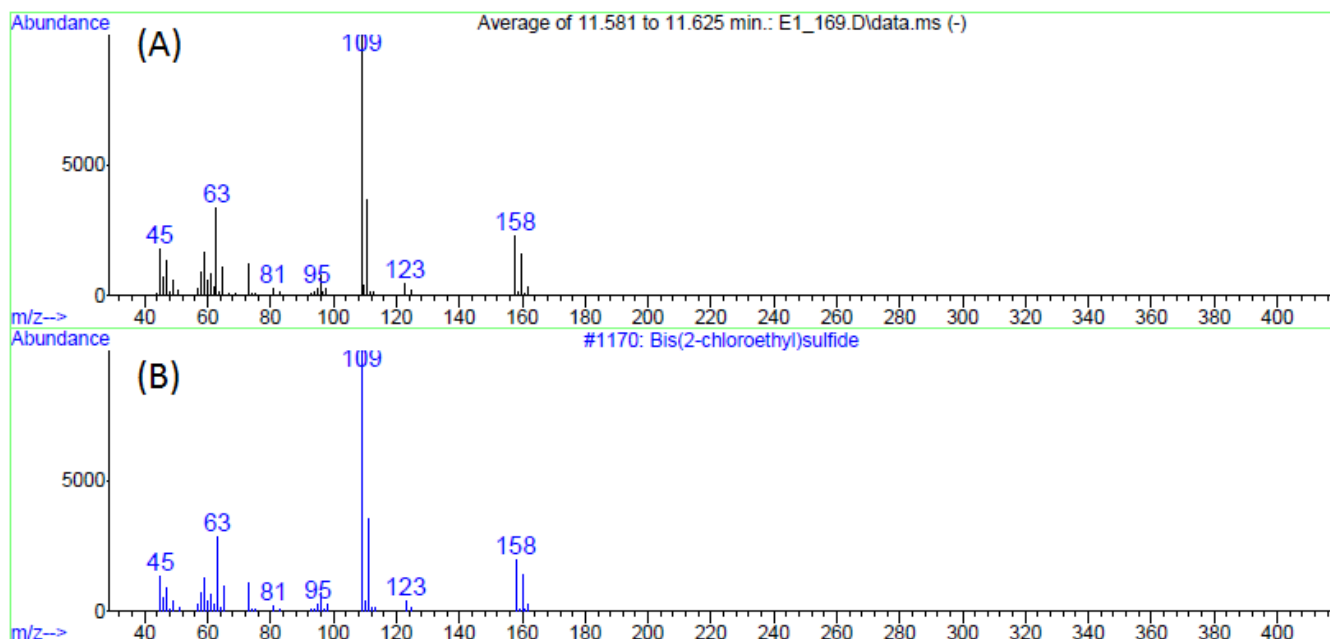
As Figuras 30 e 31 mostram os resultados da identificação do sulfeto de *bis*(2-cloroetila) na amostra de solvente. Os cromatogramas obtidos com o DFC mostram a presença de um composto contendo enxofre no tempo de retenção de 11,59 min (Figura 30).

O espectro de massas obtido nesse mesmo tempo de retenção apresentou índice

de similaridade de 98% com o espectro do sulfeto de *bis*(2-cloroetila) presente na biblioteca da OCAD<sup>16</sup> (Figura 31). Conforme já discutido anteriormente, o íon de m/z 158 corresponde ao íon-molecular do gás mostarda e o íon-base (m/z 109) é associado ao fragmento  $[M - CH_2Cl]^+$ .



**Figura 30.** Cromatogramas obtidos no DFC: A) branco em 11,59 min; B) presença de composto contendo nitrogênio ou fósforo no tempo de retenção de 11,59 min.



**Figura 31.** A) Espectro de massas da substância de tempo de retenção igual a 11,59 min; B) espectro de massas do *tris*(2-cloroetil)amina disponível na OCAD<sup>16</sup>

#### 4. Conclusões

Amostras de água, solo, solvente orgânico, um piso de PVC e frascos de cromatografia foram analisadas para verificação da presença de mostardas de enxofre e de nitrogênio, além de seus precursores e produtos de degradação.

O uso de cromatografia gasosa com detectores de nitrogênio e fósforo, fotométrico de chamas e espectrometria de massas acoplados simultaneamente se mostrou eficaz na identificação de todas as substâncias analisadas. Os problemas devidos à alta polaridade e baixa volatilidade de alguns desses compostos foram resolvidos através de derivatização de algumas alíquotas com BSTFA, possibilitando o emprego da cromatografia gasosa como técnica de separação.

Os cromatogramas obtidos nos detectores de nitrogênio e fósforo (DNF) e fotométrico de chama (DFC) apresentaram grande seletividade e sensibilidade aos compostos de interesse quando comparados com os

cromatogramas de íons totais (CIT) obtidos no detector de massas. Dessa forma, DNF e DFC tiveram grande utilidade na detecção inicial dos picos cromatográficos referentes a possíveis compostos de interesse, permitindo maior rapidez nas análises dos dados. Por outro lado, DNF e DFC normalmente não podem ser usados para cálculo de índices de retenção, uma vez que não possuem sensibilidade a alcanos. Contudo isso foi possível porque o CIT, sensível a alcanos, foi obtido simultaneamente. Os índices de retenção de todos os compostos foram compatíveis com os valores das bases de dados da OPAQ,<sup>5,16,17</sup> ficando dentro da margem de  $\pm 20$  unidades estabelecida por aquela organização.<sup>11</sup>

A identificação espectrométrica dos compostos foi conseguida por análise dos espectros de massa dos picos do CIT nos tempos de retenção indicados pelos DNF e DFC. Todos os espectros de massas das substâncias identificadas apresentaram índices de similaridades iguais ou superiores a 90% quando comparados aos existentes nas bases de dados da OPAQ.<sup>5,16,17</sup>

As análises das amostras de água

revelaram a presença dos compostos *bis*(2-hidroxiethyltioetil)éter e 1,2-*bis*(2-hidroxiethyltio)etano. Considerando as possíveis reações das mostardas no ambiente aquoso, os compostos hidroxilados encontrados estavam compatíveis com a matriz analisada. O mesmo se pode dizer da presença de tiodiglicol em solo, uma vez que o ambiente também promoveria a degradação das mostardas ao longo do tempo. Contudo, estruturas intactas de sulfeto de *bis*(2-cloroetila); 1,2-*bis*(2-cloroethyltio)etano e *bis*(2-cloroethyltioetil)éter foram identificadas na amostra de piso de PVC. O sulfeto de *bis*(2-cloroetila) foi identificado também na amostra de hexano, juntamente com o *tris*(2-cloroetil)amina e trietanolamina. Por fim, os resquícios conservados com polietilenoglicol nos frascos de cromatografia coletados como amostras continham metildietanolamina e novamente tiodiglicol.

Em conclusão, os resultados mostraram a identificação de mostardas, seus precursores e produtos de degradação em diferentes matrizes por meio da utilização de um sistema CG/DFC/DNF-EM.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Departamento de Ciência e Tecnologia (DCT) do Exército Brasileiro, ao Centro Tecnológico do Exército (CTEx) e ao Instituto Militar de Engenharia (IME) pelo apoio oferecido.

## Referências Bibliográficas

<sup>1</sup> Rice, P.; Sulphur mustard. *Medicine* **2007**, *35*, 578. [CrossRef]

<sup>2</sup> Sítio da Organização para a proibição de armas químicas. Disponível em: <<http://www.opcw.org/news/article/statement-by-the-opcw-director-general-on-syria-1/>>. Acesso em 12 de abril de 2014.

<sup>3</sup> OPCW. Convention on the prohibition of the development, production, stockpiling, and use of chemical weapons and on their destruction. Organization for the prohibition of chemical weapons. The Hague, 2005. [Link]

<sup>4</sup> Sítio da Organização para a proibição de armas químicas. Disponível em: <<http://www.opcw.org/news/article/syrias-accession-to-the-chemical-weapons-convention-enters-into-force/>>. Acesso em 12 de abril de 2014.

<sup>5</sup> Sítio da Organização para a proibição de armas químicas. Disponível em: <<http://www.opcw.org>>. Acesso em: 12 de abril de 2014.

<sup>6</sup> Sítio da Organização para a proibição de armas químicas. Disponível em: <<http://www.opcw.org/news/article/consignment-of-sulfur-mustard-delivered-to-latakia-and-removed-from-syria/>>. Acesso em: 12 de abril de 2014.

<sup>7</sup> Silva, G. R.; Borges Jr, I.; Figueroa-Villar, J. D.; Castro, A. T. Defesa química: histórico, classificação dos agentes de guerra e ação dos neurotóxicos. *Química Nova* **2012**, *10*, 2083. [CrossRef]

<sup>8</sup> Associação Brasileira das Indústrias Químicas (ABIQUM). *Anuário da indústria química brasileira*. São Paulo, 2012. [Link]

<sup>9</sup> Pardasani, D.; Palit, M.; Gupta, A. K.; Kanaujia, P. K.; Dubey, D. K. Gas chromatography–mass spectrometry analysis of trifluoroacetyl derivatives of precursors of nitrogen and sulfur mustards for verification of Chemical Weapons Convention. *Journal of Chromatography A* **2004**, *1059*, 157. [CrossRef] [PubMed]

<sup>10</sup> OPCW. Note by the Director-General: status of designated laboratories for the analysis of authentic samples. The Hague, 26 march 2014. [Link]

<sup>11</sup> OPCW. Conference of the State parties: Criteria for acceptable performance of laboratories in proficiency testing. The Hague, 22 May 1997. [Link]

<sup>12</sup> OPCW. Conference of the State parties: Criteria for conduct of OPCW proficiency testing. The Hague, 22 May 1997. [Link]

<sup>13</sup> Mesilaakso, M.; *Chemical weapons convention chemicals analysis: sample*

*collection, preparation and analytical methods*. Wiley: London, 2005. [\[CrossRef\]](#)

<sup>14</sup> Hooijschuur, E. W. J.; Hulst, A. G.; De Jong, A. L.; De Reuver, L. P.; van Krimpen, S. H.; van Baar, B. L. M.; Wils, E. R. J.; Kientz, C. E.; Brinkman, U. A. T. Identification of chemicals related to the chemical weapons convention during an interlaboratory proficiency test. *Trends in Analytical Chemistry* **2002**, *21*, 116. [\[CrossRef\]](#)

<sup>15</sup> Vanninen, P.; *Recommended operating procedures for analysis in the verification of*

*chemical disarmament*. University of Helsinki: Helsinki, 2011. [\[Link\]](#)

<sup>16</sup> OPCW. Note by the technical secretariat: release of the OPCW central analytical database on DVD. 26 march 2014. [\[Link\]](#)

<sup>17</sup> OPCW. Note by the technical secretariat: Report of the thirty-sixth meeting of the validation group for the updating of the OPCW central analytical database. 2012. [\[Link\]](#)