

BROMO



Rafael da Silva Oliveira e Júlio Carlos Afonso
Recebido em 03/03/2011, aceito em 18/01/2012

Número Atômico	Z = 35
Massa Molar	M = 79,90 g/mol
Isótopos naturais	⁷⁹ Br (50,69%) e ⁸¹ Br (49,31%)
Ponto de Fusão	T _f = -7,2 °C
Ponto de Ebulição	T _e = 58,8 °C
Densidade	3,12 g/cm ³

Em 1825, o então estudante Carl Jacob Löwig (1803-1893), que trabalhava no laboratório de Leopold Gmelin (1788-1853) na Universidade de Heidelberg, trouxe consigo um líquido vermelho de odor muito desagradável que havia obtido passando gás cloro (Cl₂) em uma salmoura. Ele tratou esse líquido com éter etílico e, após a evaporação deste, isolou uma substância desconhecida que conferia as características supracitadas. Enquanto Löwig isolava mais daquela nova substância para estudo, Antoine-Jérôme Balard (1802-1876), químico e farmacêutico francês, anunciou a descoberta de um novo elemento químico obtido por meio de experimentos com águas de outra salmoura, cujas características eram idênticas àsquelas observadas por Löwig. Balard pensava que essa substância era formada por iodo e cloro. Como não conseguiu isolar nenhum deles, propôs a existência de um novo elemento, o qual denominou *murido* (do latim *muria*, salmoura). Balard é considerado o descobridor do elemento que somente um ano mais tarde passaria a ser chamado bromo (do grego *bromos*, fétido, alusivo ao seu odor desagradável). Muito antes de o bromo ser descoberto, a púrpura de Tiro (corante roxo obtido de um molusco encontrado no mar Mediterrâneo) era muito conhecida no mundo antigo. Esse corante era símbolo de status, pois era difícil e demorado obtê-lo e só os nobres tinham acesso a ele. Em 1909, Paul Friedländer (1857-1923) descobriu que esse corante era o 6,6'-dibromoíndigo, sintetizado seis anos antes por Franz Sachs (1875-1919) e Richard Kempf.

O bromo possui dois isótopos naturais estáveis (⁷⁹Br e ⁸¹Br), com abundâncias quase iguais. Ele consiste de moléculas diatômicas Br₂. É o 47º elemento mais abundante na crosta terrestre (2,5 mg kg⁻¹). As rochas vulcânicas podem ter até 500 mg kg⁻¹. A concentração de bromo na atmosfera não passa de algumas partes por trilhão (ng m⁻³). A água do mar contém cerca de 65 mg L⁻¹ do elemento na forma de íon brometo (Br⁻). Para se obter 1 kg de bromo, são necessários 15 t (~14.700 L) de água do mar. As águas do Mar Morto (entre Israel e a Jordânia) e alguns depósitos de sal oriundos da evaporação de antigos mares podem conter de 2 a 10 g kg⁻¹ de íon Br. Este é oxidado pela passagem de cloro na água acidificada (pH 3,5) com ácido sulfúrico (H₂SO₄), numa reação de simples troca ou deslocamento (2 Br + Cl₂ → Br₂ + 2 Cl). O bromo é removido por arraste com ar e recolhido em solução de carbonato de sódio (3 Br₂ + 2 Na₂CO₃ → 5 NaBr + NaBrO₃ + 3 CO₂). A acidificação com H₂SO₄ produz Br₂ (5 Br +

BrO₃⁻ + 6 H⁺ → 3 Br₂ + 3 H₂O), que é purificado por destilação. A produção mundial do elemento é de cerca de 500.000 t/ano. Os EUA são o maior produtor (~45%), seguido de Israel (~35%), China, Japão e Jordânia. O Brasil não produz bromo, tendo que o importar para suprir suas necessidades internas.

O bromo é o único não metal líquido à temperatura e pressão ambientes. É marrom-avermelhado, o vapor é vermelho e o sólido é marrom. O bromo sólido tem a mesma estrutura do iodo. É solúvel em água (a solução saturada contém 0,214 mol L⁻¹ a 25 °C), sendo conhecida como água de bromo. A adição de íons Br⁻ aumenta a solubilidade do bromo devido à formação de íons tribrometo (Br₃⁻). O elemento é mais solúvel em solventes orgânicos (clorofórmio, tetracloreto de carbono, dissulfeto de carbono etc.), permitindo sua extração de soluções aquosas. Quimicamente, o bromo se assemelha bastante ao cloro, embora seja menos reativo. Tanto no estado líquido como no de vapor, o bromo reage com a maioria dos elementos. Oxida o íon iodeto (I⁻) a iodo (I₂), sendo reduzido a Br⁻. Tal como o cloro, o bromo reage com hidrogênio (H₂) sob aquecimento ou ação da luz, produzindo HBr (brometo de hidrogênio), cuja solução aquosa (ácido bromídrico) corresponde a um hidrácido muito forte. A grande maioria dos brometos de metais é solúvel em água. O bromo sofre desproporcionamento em soluções de hidróxidos alcalinos como o iodo e o cloro, produzindo íons brometo e hipobromito (Br₂ + 2 OH⁻ → Br⁻ + BrO⁻ + H₂O). O íon BrO⁻ se decompõe a temperatura ambiente ou sob aquecimento, formando brometo e bromato (3 BrO⁻ → 2 Br⁻ + BrO₃⁻). O íon bromato é um forte agente oxidante em meio ácido, mais do que o íon clorato (ClO₃⁻). Além dos números de oxidação -1, +1 e +5, o bromo pode apresentar em solução aquosa número de oxidação +7, representado pelos perbromatos (BrO₄⁻, análogo ao perclorato, ClO₄⁻). Eles são produzidos oxidando BrO₃⁻ com flúor (F₂), ozônio (O₃) ou XeF₂ (difluoreto de xenônio). Há ainda compostos de bromo no número de oxidação +3 (BrF₃ e BrO₂⁻, íon bromito), +2 (BrO) e +4 (BrO₂).

O bromo reage com ligações duplas e triplas, com formação de compostos organobromados (reações de adição), sendo um teste usado em análise orgânica para detecção de insaturações. Ele também reage com compostos aromáticos (reações de substituição eletrofílica), formando derivados bromados. Os compostos de Grignard (RMgBr, onde R é um radical orgânico, alquila ou arila) são tipicamente preparados a partir dos brometos de alquila ou arila correspondentes.

O bromo é altamente tóxico: corrói a pele, provoca queimaduras, ataca as mucosas e o vapor é perigoso mesmo sob elevadas

A seção "Elemento químico" traz informações científicas e tecnológicas sobre as diferentes formas sob as quais os elementos químicos se manifestam na natureza e sua importância na história da humanidade, destacando seu papel no contexto de nosso país.



O bromo nos três estados da matéria: sólido (esquerda), líquido (centro) e gasoso (vapor, direita)

diluições. Sua manipulação exige medidas de segurança (trabalho em capela sob exaustão, uso de luvas, óculos etc.). O bromo deve ser conservado sob refrigeração. Em caso de derrame no ambiente ou na pele, ele é na hora convertido em Br_2 , inócuo, por adição de solução de hidróxido de amônio (NH_4OH) ou tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). O bromo não tem função biológica essencial em mamíferos, mas participa do metabolismo de algas marinhas.

Uma grande aplicação do bromo até meados dos anos 1970 foi a síntese do 1,2-dibromoetano a partir da reação de Br_2 com eteno (C_2H_4), que era adicionado à gasolina para evitar a deposição do chumbo oriundo do chumbotetraetila ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, aditivo que eleva a octanagem da gasolina) no interior do motor (o metal sai nos gases da combustão). No Brasil e em muitos países, o chumbotetraetila não é mais usado (aqui, foi substituído pelo etanol) face à sua toxicidade, aos danos ambientais que causa e pelo fato de o chumbo envenenar os conversores catalíticos empregados nos automóveis para reduzir as emissões de CO e NO_x . Isso reduziu a produção do 1,2-dibromoetano.

Compostos organobromados já foram muito utilizados na área agrícola: brometo de metila (nematocida), brometo de etila e dibromocloropropano (pesticidas). Esses e outros organobromados voláteis, sob a ação da luz solar e radiação ultravioleta, produzem radicais livres ($\text{Br}\cdot$) que destroem (como os clorofluorocarbonos, CFCs) a camada de ozônio que protege a Terra dos efeitos nocivos da radiação ultravioleta. Em 1992, o Protocolo de Montreal (tratado em que os países signatários se comprometem a substituir as substâncias que reagem com o ozônio) incluiu tais substâncias na lista de produtos a serem substituídos até 2005.

O brometo de potássio (KBr) já foi muito utilizado como anti-epiléptico e sedativo. Essa propriedade foi relatada pela primeira vez por Charles Locock (1799-1875) em um encontro da Real Sociedade Médica e Cirúrgica, em Londres (1857). Anos mais tarde, descobriu-se que, com o tempo, ele levava à impotência sexual masculina, por isso, seu uso foi restringido e mesmo proibido em alguns países (o fenobarbital, descoberto em 1912, é efetivo no tratamento da epilepsia).

O bromato de potássio (KBrO_3) foi empregado misturado à farinha de trigo para realçar a expansão da massa de pães. Contudo, se adicionado em excesso ou se o pão não é assado o bastante ou em temperatura não alta o suficiente, restará um resíduo do sal. Segundo a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), ele é considerado possível agente cancerígeno ao ser humano. Por isso, este foi banido em produtos alimentícios em muitos países, inclusive o Brasil.

Cerca de 50% do bromo é hoje usado na manufatura de retardantes de chama (como, por exemplo, decabromodifeniléter e hexabromociclododecano), usados na fabricação de tecidos, placas de circuito impresso e plásticos automotivos e estruturais

de eletrodomésticos, rádios e TVs. Esses compostos geram gases incombustíveis que reduzem o suprimento de O_2 , inibindo a propagação das chamas. Contudo, eles também liberam gases tóxicos para a atmosfera, alguns dos quais se acumulam em organismos vivos (como constatado na fauna da região do Ártico), causando desordens fisiológicas. Por isso, já existem retardantes de chama alternativos sem bromo. Outros compostos de bromo têm importância prática. O cloreto de bromo (BrCl) é usado como algicida, fungicida e desinfetante nos sistemas industriais de resfriamento de água e em piscinas aquecidas. Ele é doze vezes mais solúvel em água que o Cl_2 . Os brometos ZnBr_2 , CaBr_2 e NaBr produzem soluções aquosas de elevada densidade ($> 1,5 \text{ g cm}^{-3}$), empregadas em fluidos de perfuração de poços de petróleo. KBr é usado no preparo de pastilhas para análise de sólidos por infravermelho (ele é transparente à radiação na faixa de comprimento de onda $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$). Apesar de exigir manipulação muito cuidadosa por ser agente mutagênico, o brometo de étido ($\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{BrN}_3$) é usado em genética como marcador de ácidos nucleicos. Muitos corantes e indicadores ácido-base contêm bromo (azul de bromotimol, verde de bromocresol, púrpura de bromocresol etc.). KBrO_3 é usado como agente oxidante em análise quantitativa (titulação por oxirredução). O isótopo ^{75}Br ($t_{1/2}$ 1,7 h) é usado na tomografia por emissão de pósitron (*positron emission tomography* – PET). Ele permite evidenciar a presença de edemas cerebrais e diagnosticar o mal de Parkinson e o câncer de pulmão.

Rafael da Silva Oliveira (rafael_s.oliveira@hotmail.com) é graduando em Engenharia Química pela Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ – Brasil. **Júlio Carlos Afonso** (julio@iq.ufrj.br), graduado em Química e Engenharia Química; doutor em Engenharia Química pelo IRC/CNRS (França); é professor associado do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ – Brasil.

Referências

- APPELMAN, E.H. Nonexistent compounds. Two case histories. *Accounts of Chemical Research*, 1973, v. 6, p. 113-117.
- DECANIO, S.J. e NORMAN, C.S. Economics of the “critical use” of methyl bromide under the Montreal Protocol. *Contemporary Economic Policy*, 2005, v. 23, n. 3, p. 376-393.
- GORDON, W.G. The diversity of naturally occurring organobromine compounds. *Chemical Society Reviews*, 1999, v. 28, p. 335-346.
- LUNN, G. e SANSONE, E.B. Decontamination of ethidium bromide spills. *Applied Industrial Hygiene*, 1989, v. 4, p. 234-237.
- MILLS, J.F. *Bromine*. Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology. Weinheim: Wiley Verlag, 2002.
- NIST. National Institute of Standards and Technology. *Bromine (Br)*. Disponível em <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Handbook/Tables/brominetable1.htm>. Acessado em: jan. 2012.
- PEARCE, J.M.S. Bromide, the first effective antiepileptic agent. *Journal of Neurology, Neurosurgery and Psychiatry*, 2002, v. 72, n. 3, p. 412-420.
- WEEKS, M.E. Discovery of the elements. *Journal of the Chemical Education*, Easton, 1945, p. 449.
- WEIL, E.D. e LEVCHIK, S. A review of current flame retardant systems for epoxy resins. *Journal of Fire Sciences*, 2004, v. 22, n. 1, p. 25-40.