

Oxidação Térmica e Fotoquímica do Captador de Spin DMPO Mediada por Ânions Persulfato

Giovana C. Liutti (PG)¹, Daniel Rettori (PQ)², Renato S. Freire (PQ)^{1,3}, Carolina Vautier-Giongo (PQ)⁴

¹Instituto de Química, IQUSP, CP 26077, SP-Brazil. ²Faculdade de Farmácia, Universidade Bandeirante de São Paulo, SP-Brazil. ³CEPEMA/USP – Centro de Capacitação e Pesquisa em Meio Ambiente, Cubatão/SP. ⁴UNIFESP, Campus Diadema, Diadema-Brazil - gliuquimica@yahoo.com.br

Palavras Chave: DMPO, persulfato, oxidação, EPR

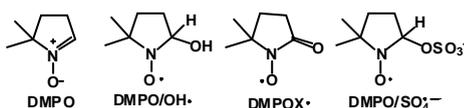
Introdução

Ânions persulfato ($S_2O_8^{2-}$) e radicais sulfato ($SO_4^{\cdot-}$) são fortes oxidantes ($E^\circ = 2.01\text{ V}$ e $E^\circ = 2.6\text{ V}$, respectivamente), com potencial emprego em processos de degradação de poluentes orgânicos. Radicais $SO_4^{\cdot-}$ podem ser produzidos a partir da ativação térmica e/ou fotoquimicamente dos ânions $S_2O_8^{2-}$.

Neste trabalho, a oxidação térmica e fotoquímica da nitrona 5,5'-dimetil-pirrolina-*N*-óxido (DMPO) mediada por ânions $S_2O_8^{2-}$ foi estudada por ressonância paramagnética eletrônica (EPR). O DMPO é um captador de spins conhecido por produzir adutos radicalares relativamente estáveis e bastante característicos com uma série de radicais livres de importância ambiental e biológica, podendo fornecer informações sobre intermediários altamente reativos gerados em processos oxidativos.

Resultados e Discussão

A adição de DMPO a uma solução aquosa ácida (pH = 3,8) de $S_2O_8^{2-}$ remeteu aos sinais de EPR A, B e D (Fig 1), os quais foram atribuídos ao aduto $DMPO/\cdot OH$ (simulação Fig 1C). A intensidade do sinal aumenta com o aumento do tempo de contato entre DMPO e $S_2O_8^{2-}$ (Fig 1B) e com a temperatura (Fig 1D). Experimentos em presença de DMSO, que reage com radicais $\cdot OH$ produzindo radicais $\cdot CH_3$, indicam que o aduto $DMPO/\cdot OH$ não é obtido a partir da oxidação do DMPO por radicais $\cdot OH$, uma vez que o aduto $DMPO/\cdot CH_3$ não é detectado, devendo provavelmente ser produto da oxidação direta do DMPO pelo $S_2O_8^{2-}$.



A irradiação do $S_2O_8^{2-}$ em presença do DMPO deu origem aos sinais de EPR A, B e D (Fig 2), registrados em diferentes tempos após interrupção da irradiação. Estes sinais foram atribuídos ao aduto 5,5'-dimetil-pirrolidona-*N*-oxil (DMPOX), com uma pequena contribuição do aduto $DMPO/\cdot OH$, como corrobora a simulação do sinal B (Fig 2C). O DMPOX é um radical livre relativamente estável, obtido sob condições oxidantes intensas. O sinal de RPE do

aduto instável $DMPO/SO_4^{\cdot-}$, produzido pela reação do DMPO com $SO_4^{\cdot-}$, não foi observado. A interrupção da irradiação não interrompe o processo oxidativo (Fig 2B). Não foi observado sinal de RPE (Fig 2D) quando da irradiação do sistema em presença de DMSO, que funciona como filtro ótico na faixa de 200 a 250 nm. Estes resultados indicam que reações de propagação estão envolvidas na formação do $DMPOX$, a qual é necessariamente iniciada pela fotólise do $S_2O_8^{2-}$. O $S_2O_8^{2-}$, que apresenta espectro UV com banda centrada em 215 nm, sofre fotólise produzindo radicais $SO_4^{\cdot-}$, que interagem com o DMPO originando o aduto instável $DMPO/SO_4^{\cdot-}$. Este último é convertido em $DMPOX$, por algum mecanismo que envolve reações de propagação. O aparecimento do aduto $DMPO/\cdot OH$ no processo iniciado pela fotólise (Fig 2) advém da reação térmica entre DMPO e $S_2O_8^{2-}$. Estão previstos experimentos de irradiação contínua de soluções contendo $S_2O_8^{2-}$ e DMPO na cavidade do espectrômetro, com o objetivo de captar o sinal do aduto $DMPO/SO_4^{\cdot-}$.

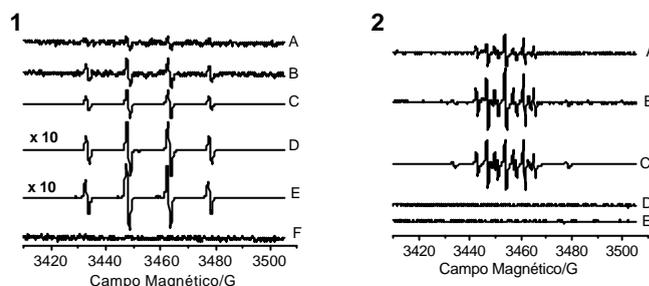


Figura 1. Espectros EPR (Bruker EMX) de soluções contendo DMPO (30 mM) e $S_2O_8^{2-}$ (26 mM), pH = 3,8. (A) Sinal obtido 5 min após mistura do DMPO com $S_2O_8^{2-}$, a 23 °C. (B) Igual a A, 15 min após mistura. (C) Simulação de B, com $a^N = 14.9\text{ G}$ e $a^H_B = 14.9\text{ G}$, do $DMPO/\cdot OH$. (D) Igual a A, a 47 °C (E) Igual a D, em presença de DMSO a 5%. (F) DMPO a 47 °C.

Figura 2. Espectros EPR de soluções com DMPO(30 mM) e $S_2O_8^{2-}$ (26 mM), irradiadas por 4 min com o bulbo de uma lâmpada de vapor de Hg. (A) Sinal obtido 5 min após interrupção da irradiação da solução. (B) Igual a A, 15 min após interrupção da irradiação. (C) Simulação de B: 85% de contribuição do $DMPOX$ ($a^N = 7.2\text{ G}$, $a^H_\gamma = 4.1\text{ G}$) e 15% do $DMPO/\cdot OH$ ($a^N = a^H_B = 14.9\text{ G}$). (D) Igual a A, em presença de DMSO a 5% (E) DMPO irradiado por 4 min.

Conclusões

O captador de spin DMPO pode fornecer importantes informações sobre a natureza das

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

espécies radicalares envolvidas em processos oxidativos mediados por $S_2O_8^{2-}$.

Agradecimentos

CAPES, FAPESP, CNPq.