

# Invetigação por RPE do mecanismo de oxidação de sulfetos em solução aquosa promovida por um sistema bioinspirado à base de CAs

Bruno R. S. Lemos<sup>1</sup> (FM), Ivo F. Teixeira<sup>1</sup> (IC), João P. de Mesquita<sup>1</sup> (PG), Ronny R. Ribeiro<sup>2</sup> (PG), Cláudio L. Donnici<sup>1</sup> (PQ) e Rochel M. Lago<sup>1</sup> (PQ)<sup>1</sup>\**brunoroch@ufmg.br*

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG.

<sup>2</sup> Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba - PR.

Palavras Chave: ressonância paramagnética eletrônica, carvão ativado, sistemas bioinspirados, oxidação de sulfeto.

## Introdução

A presença de sulfetos em águas naturais não é desejada devido aos efeitos causados pela liberação do ácido sulfídrico (H<sub>2</sub>S), de odor desagradável e elevada toxicidade, mesmo em baixas concentrações<sup>1</sup>. Desse modo, novas tecnologias têm sido pesquisadas para desenvolver métodos eficientes de conversão desses sulfetos em substâncias menos danosas ao ambiente. Dentre os métodos estudados, os biológicos se destacam e tem mostrado que muitas bactérias promovem a oxidação de sulfetos, devido à presença da enzima Sulfide-quinone reductase<sup>2</sup>. Schütz e colaboradores<sup>3</sup> atribuem essa capacidade oxidativa aos grupos quinona, presentes na estrutura dessa enzima.

Os carvões ativados (CAs) pertencem a uma classe de compostos que apresentam elevada área superficial e podem ter sua superfície funcionalizada com grupos oxigenados, como quinonas, através de um tratamento com ácido nítrico<sup>4</sup>. Devido a essas características e sua capacidade de dispersar elétrons em sua estrutura, esse material foi utilizado na tentativa de constituir um sistema robusto capaz de mimetizar reações biológicas de oxidação de sulfetos. Além disso, análises por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) permitiram determinar o grau de concentração de elétrons desemparelhados nos sistemas, antes e após o processo oxidativo, o que auxiliou na proposta de um mecanismo de oxidação de sulfetos, em solução aquosa.

## Resultados e Discussão

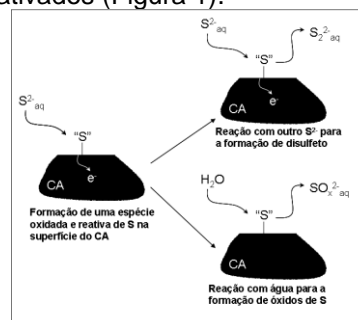
O CA (*Sulfal*) foi modificado por meio de uma oxidação, utilizando HNO<sub>3</sub> concentrado sob refluxo, durante 1, 3 e 6 horas. Posteriormente, os CAs obtidos foram lavados e caracterizados por espectroscopia eletrônica na região do infravermelho (IV), análise termogravimétrica (TG) e titulação potenciométrica. Os resultados de IV e TG obtidos indicaram a funcionalização da superfície dos CAs com grupos oxigenados, inclusive do tipo quinona. A titulação potenciométrica permitiu quantificar os grupos quinonas formados nos CAs. Em seguida, os CAs funcionalizados foram utilizados para oxidação de íons sulfetos de uma solução aquosa contendo Na<sub>2</sub>S, sendo o produto sólido obtido caracterizado por espectroscopia Raman e DRX. Os resultados obtidos nessas análises mostraram a presença de espécies contendo enxofre em maiores estados de oxidação

como dissulfetos, tiosulfatos, sulfitos e sulfatos. A fim de investigar o mecanismo de transferência de elétrons envolvido na oxidação dos íons sulfeto, análises RPE foram realizadas com os CAs antes e depois da reação com a solução de sulfeto de sódio (Tabela 1).

**Tabela 1.** Concentração de radicais livres nas amostras de CA (unidades arbitrárias).

Amostra	Comercial	Tratada com HNO <sub>3</sub>		
		1 h	3 h	6 h
Antes/P.O	-	5066.3	9504.1	5597.1
Depois/P.O	-	2376.5	4137.3	3037.3

Observou-se que o número de radicais livres diminuiu consideravelmente após a reação para todos os CAs, o que sugere a transferência de elétrons dos íons sulfetos para a superfície dos materiais ativados (Figura 1).



**Figura 1.** Provável mecanismo de interação e reação dos íons S<sup>2-</sup>(aq) na superfície do carvão, levando a formação de espécies mais oxidadas de enxofre.

## Conclusões

Os CAs estudados constituíram sistemas robustos capazes de mimetizar microorganismos que promovem a oxidação de sulfetos, em solução aquosa. As análises RPE sugerem que o CA atua dispersando os elétrons recebidos dos íons sulfetos, levando a formação de espécies mais oxidadas de enxofre.

## Agradecimentos

À FAPEMIG, CNPq e UFMG.

<sup>1</sup> Burgess JE, Parsons SA, Stuetz RM.. *Biotechnol Adv* **2001**,19, 35.

<sup>2</sup> Friedrich CG, Rother D, Bardischewsky F, Quentmeier A, Fischer, J. *Appl Environ Microbiol* **2001**, 67, 2873.

<sup>3</sup> Schütz M, Klughammer C, Griesbeck C, Quentmeier A, Friedrich CG, Hauska G. *Arch. Microbiol.* 1998; 170:353-360.

<sup>4</sup> Piort AB, An-hul L, Jorg JN, Ferdi S., *Microporous Mesoporous Mater*, **2008**, 108, 266.