

CARACTERIZAÇÃO DE REATOR FOTOQUÍMICO PARA APLICAÇÕES EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Ailton J. Moreira¹

Gian P. G. Freschi²

Thales Eduardo M. Silva³

Química Ambiental

RESUMO

Um reator fotoquímico composto por uma lâmpada de descarga sem eletrodos com vapor de mercúrio (Hg-MDEL) acionada por micro-ondas (MW) foi avaliado a partir de estudos actnométricos KI/KIO₃. Os espectros de emissão caracterizados junto as regiões UV-A, UV-B, UV-C e visível foram identificados, apresentando correlação linear com a variação de potência micro-ondas aplicada. A formação do íon triiodeto indicou que para potencias mais elevadas a emissão de fótons é mais significativa, contribuindo de modo ativo para a conversão fotoquímica do iodeto a íon triiodeto. Considerando que a Hg-MDEL emite comprimentos de onda de alta energia, capazes de promover a fotólise da água e conseqüente formação de radicais hidroxila, estudos com a adição de agente removedor de radicais foi executado. A inserção do agente removedor influenciou significativamente a taxa de formação do íon triiodeto, comprovando que os radicais hidroxila são formados no processo. De modo geral, o estudo de fotoreatores é essencial para melhor entendimento dos processos fotoquímicos, uma vez que, a quantificação das intensidades radioativas e a identificação dos seus espectros de emissão são fundamentais para compreensão das reações que ocorrem por fotólise/fotocatálise.

Palavras-chave: Fotoquímica; actnometria; micro-ondas; fotocatalise; fotólise.

¹ Pós Doutorando em Química, Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Química, aijomoquim@gmail.com.

² Prof. Dr. Gian Paulo Giovanni Freschi, Universidade Federal de Alfenas – Campus Poços de Caldas, Instituto de Ciência de Tecnologia, gianpgfreschi@gmail.com

³ Aluno do Curso de graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alfenas – Campus Poços de Caldas, Instituto de Ciência de Tecnologia, thaleseduardo0903@gmail.com.

INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas atuais do sistema de tratamento de água convencional, é a baixa eficiência para a remoção de compostos orgânicos, pois esses contaminantes são estáveis no ambiente. Por meio de processos fotoquímicos, estes compostos podem ser degradados com maior eficiência, sendo transformados em subprodutos, que em sua maior parte são menos perigosos ao meio ambiente.

Considerando que os processos fotoquímicos são mediados por diferentes tipos de

reatores (HERNÁNDEZ et al., 2010) compreender as características da fonte energética é de interesse experimental. Estudos evidenciam que a degradação de compostos orgânicos ocorre de maneira mais eficiente na região UV (CHEN et al., 2015) e comprimentos de onda < 194 nm possuem elevado potencial para a formação de radicais hidroxila.

Neste contexto, processos utilizando lâmpadas de descarga sem eletrodos com vapor de mercúrio (Hg-MDEL), acionadas por micro-ondas (MW) tem apresentado elevadas taxas de degradação para fármaco e pesticidas (MOREIRA et al., 2017, MOREIRA et al., 2019). Deste modo, objetiva-se com esse trabalho, a caracterização de um reator fotoquímico, composto pela Hg-MDEL por meio da actinometria KI/KIO₃.

METODOLOGIA

Os estudos actinométricos KI/KIO₃, foram conduzidos de acordo com a proposta de RAHN et al., 2003. Assim, soluções de KI e KIO₃ foram preparadas, de modo que na mistura KI/KIO₃ a concentração de KI fosse de 0,1 ou 0,7 mol L⁻¹, enquanto a concentração de KIO₃ foi fixada em 0,1 mol L⁻¹. A fotoconversão de iodeto/iodato a íon triiodeto (I₃⁻) foram conduzidos por meio de uma Hg-MDEL (UMEX GmbH, Dresden, Alemanha), sendo acionada através da radiação micro-ondas utilizando um equipamento MW (MARS 6, 220 V, 60Hz, CEM, Matthews, NC, EUA). Assim, 10 mL das amostras foram adicionados na Hg-MDEL (KI/KIO₃ 0,1 mol L⁻¹ ou 0,7 mol L⁻¹) e submetidas a irradiação no intervalo de tempo de até 1 min e acionada por potência de até 1800W. O íon I₃⁻ formado foi quantificado através de curva de calibração espectrofotométrica e os resultados interpretados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Partindo da premissa de que reatores fotoquímicos são dispositivos utilizados para promoção de reações fotoquímicas (fotodegradação direta/indireta no contexto dos processos oxidativos avançados), caracterização de emissão espectral, medidas iluminância e irradiância foram executadas. O acionamento da lâmpada Hg-MDEL é dado através do conjunto de equações 1 a 5, apresentados na Figura 1.

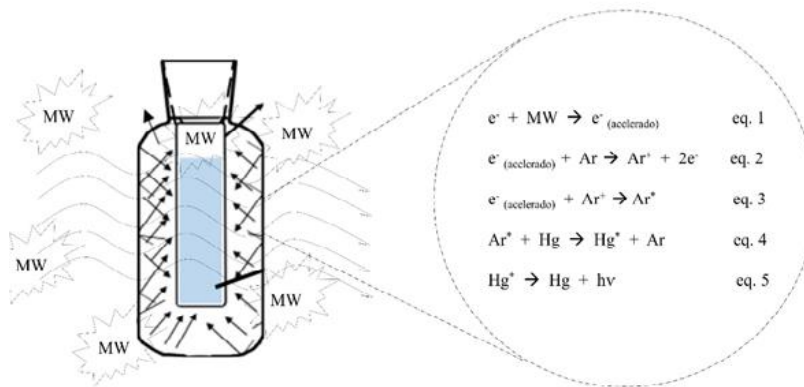


Figura 1 - Lâmpada Hg-MDEL e conjunto de equações representativas de acionamento por micro-ondas.
Fonte: Adaptado de Církva; Relich (2011).

As linhas de emissão espectral foram medidas preliminarmente, na presença e ausência de água, aplicando-se uma potência MW de 900 W (Figura 2A).

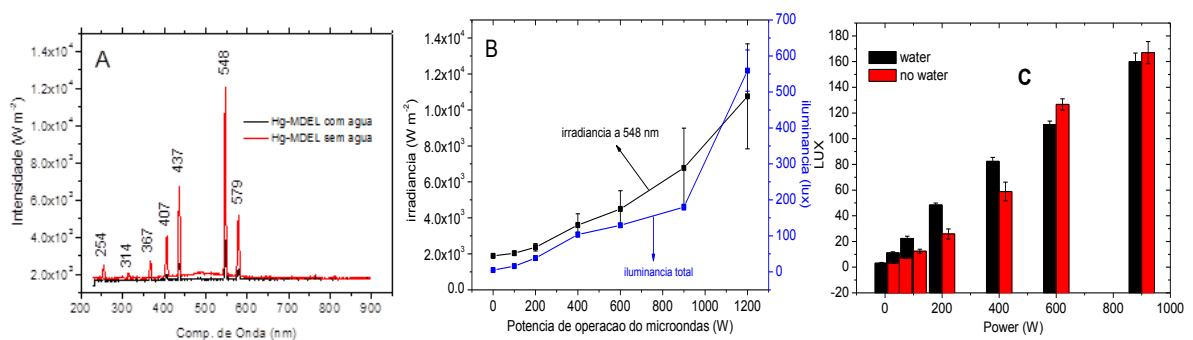


Figura 2 - Linhas de emissão espectral da Hg-MDEL na presença e ausência de água, e potência micro-ondas aplicada de 900W (A), comportamento da irradiância (548 nm) e iluminância, variando a potência de 100 a 1200W na ausência de água (B) e influência da potência na taxa de iluminância (C).

Com base na Figura 2, é possível notar que as intensidades de emissão espectral para a Hg-MDEL, na ausência de água, apresentam valores de $1,37 \pm 0,15 W m^{-2}$ (região UV) e $2,5 \pm 0,47 W m^{-2}$ (região VIS) vezes maior do que os verificados para o Hg-MDEL na presença de água. Estas diferenças confirmam a significativa absorção da radiação eletromagnética promovida pelo meio aquoso junto aos espectros do ultravioleta e visível.

Para determinar a radiação efetiva que é consumida para promover o processo fotoquímico, foi aplicado o método actinométrico KI/KIO₃. Por meio do monitoramento da taxa de conversão molar destas espécies em I₃⁻ pode-se sugerir a efetividade da absorção

do fóton emitido, sendo aplicado nesta etapa um tempo de exposição fixo de 0,5 min (Figura 3). A quantificação do íon I_3^- foi realizada através de curva da calibração obtida por método espectrofotométrico, sendo o monitoramento conduzido a 352 nm (RAHN et al., 2003).

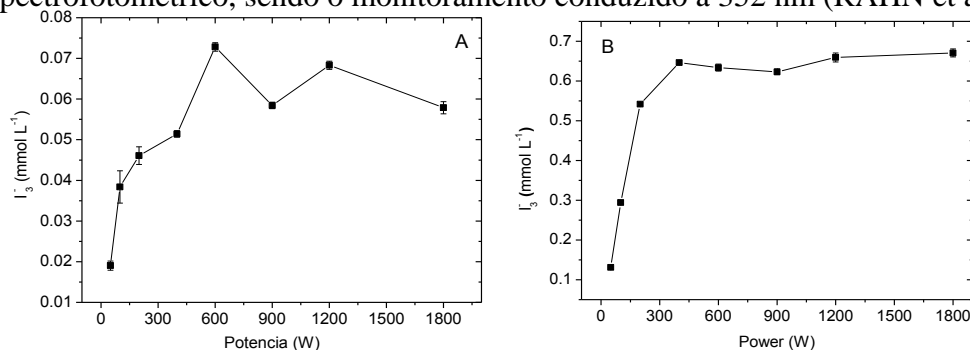


Figura 3 - Estudo de potência micro-ondas conduzido para amostra de KI/KIO₃.

Utilizando uma solução de KI 0,1 mol L⁻¹ / KIO₃ 0,1 mol L⁻¹, comprovou-se que a conversão a íon triiodeto ocorre em todos os valores de potência aplicados, Figura 3A, sendo sua máxima concentração, equivalente a 0,073 mmol L⁻¹ para uma potência de 600W. Para uma solução de KI 0,7 mol L⁻¹ / KIO₃ 0,1 mol L⁻¹, a máxima concentração obtida de íon triiodeto foi de 0,65 mmol L⁻¹, para uma potência de 400W. Assim, para melhor tratamento dos dados quantitativos de formação de íon I_3^- , uma solução de KI 0,7 mol L⁻¹ foi aplicada nos estudos posteriores, utilizando-se potência de 200 e 600W.

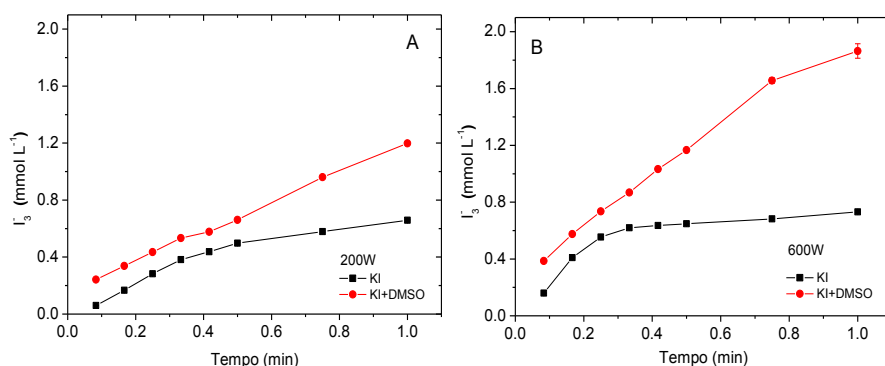


Figura 4 – Avaliação da interferência na presença e na ausência de DMSO em potências de 200 e 600W.

Aplicando um agente removedor de radicais hidroxila (DMSO) junto ao sistema reacional, obtivemos os resultados ilustrados na Figura 4, que ilustra a formação do íon I_3^- durante o período de exposição. A partir dos dados da Figura 4, foi possível verificar que, a formação de I_3^- , apresenta pouca variação a partir de 0,5 min, quando potência de 200W

é aplicada, Figura 4A, e para potência de 600W, a variação é insignificante após 0,33 min, isso na ausência de DMSO. Para as soluções que houveram adição de DMSO, é possível observar o aumento linear da taxa de formação de I_3^- , conduzindo a conclusão de que a formação de radicais hidroxila e elétrons solvatados, inibe a formação de I_3^- .

CONCLUSÕES

A avaliação e caracterização de fotoreatores possui grande relevância para melhor entendimento dos processos fotoquímicos, uma vez que, a quantificação das intensidades radioativas e a identificação dos seus espectros de emissão são fundamentais para compreensão das reações que ocorrem por fotólise/fotocatálise. Para o fotoreator em questão, comprovamos que suas intensidades de emissão espectral podem ser controladas com ajuste da potência de operação, o que não é possível em reatores de lâmpada UV de potência fixa. Ainda, é importante destacar que o fotoreator UV/MW é um eficiente conversor de água em radicais hidroxila, o que o torna um eficiente sistema para aplicação em processos oxidativos avançados.

REFERÊNCIAS

- CHEN, P., WANG, F.L., YAO, K., MA, J.S., LI, F.H., LV, W.Y, LIU, G.G. **Photodegradation of mefenamic acid in aqueous media: kinetics, toxicity and photolysis products.** Bull Environ Contam Toxicol., v. 96, n. 2, p. 203 - 209, 2015.
- CÍRKVA, V., RELICH, S. **Microwave Photochemistry and Photocatalysis.** Part 1: Principles and Overview. Current Organic Chemistry, 15, 248 e 264, 2011.
- HERNANDEZ, J.M.C., ROSALES, B.S., LASA, H. **The photochemical thermodynamic efficiency factor (PTEF) in photocatalytic reactors for air treatment.** Chemical Engineering Journal, v. 165, p. 891–901, 2010.
- MOREIRA, A.J., BORGES, A.C., GOUVEIA, L.F.C., MACLEOD, T.C.O., FRESCHI, G.P.G. **The process of atrazine degradation, its mechanism, and the formation of metabolites using UV and UV/MW photolysis.** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 347, 160–167, 2017.
- MOREIRA, A.J., BORGES, A.C., SOUSA, B.B., MENDONÇA, V.R., FRESCHI, C.D., FRESCHI G.P.G. **Photodegradation of fluoxetine applying different photolytic reactors: evaluation of the process efficiency and mechanism.** J Braz Chem Soc 30 (2019).
- RAHN, R. O., STEFANY, M. I., BOLTON J. R., GOREN, E., SHA, P., LYKKE, K. R., **Quantum Yield of the Iodide–Iodate Chemical Actinometer: Dependence on Wavelength and Concentration.** Photochemistry and Photobiology, 78(2): 146–152, 2003.