



CONSTRUÇÃO DE UM REATOR COM DIÓXIDO DE TITÂNIO IMOBILIZADO EM TINTA PARA DEGRADAÇÃO DO ÁCIDO GÁLICO POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA, UTILIZANDO LUZ SOLAR.

Arthur Mosso Nunes, Camilla Jacome Fernandes, Erick Shoji Okazawa Messaggi, Lucas Felinto Queiroz da Costa, Patricia Feltrim Geller

Orientador: Prof. Dr. Fábio Rizzo Aguiar
ETEC Irmã Agostina | Técnico em Química, 2017

Av. Feliciano Correa s/n – Jardim Satélite - CEP 04815-240 - São Paulo - Brasil
grupotccplec@gmail.com

RESUMO

Sabendo-se que os resíduos liberados pelas indústrias químicas requerem grande atenção por conta dos impactos ambientais, que podem liberar compostos tóxicos em seus efluentes, se faz necessária a busca por técnicas de tratamento eficazes. Tendo isso em vista, a técnica utilizada para degradar compostos orgânicos foi a de fotocatalise heterogênea, que consiste no uso de um semicondutor imobilizado, formando moléculas intermediárias que degradam o composto exposto a esse processo. Para a realização desse trabalho construiu-se um reator onde o semicondutor escolhido foi o dióxido de titânio, que imobilizado em uma mangueira auxiliaria na degradação do composto com a ajuda da luz solar. O composto modelo seria o ácido gálico, que foi colocado no reator para analisar sua degradação no decorrer de sua exposição à luz solar, durante os períodos das 2 horas até às 16 horas, recolhendo-se alíquotas de tempos em tempos para suceder análises posteriores. Essas amostras foram quantificadas por Espectrofotometria de Absorção Molecular (EAM) para a obtenção de suas concentrações, porém estas apresentaram certa instabilidade devido a complicações geradas pela formulação da tinta e dos complexos. Posto isso, foi necessário utilizar outra técnica, Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), que pudesse quantificar sem que as amostras ficassem sujeitas à complexação e fosse possível analisar outros compostos que pudessem interferir na concentração real do Ácido Gálico.

Palavras-chave: Fotocatálise Heterogênea, Degradação, Ácido Gálico, Dióxido de Titânio, Reator/Fotorreator.

ABSTRACT

Knowing that waste released by the chemical industry requires great attention due to the environmental impacts that can release toxic compounds in their effluents, it is necessary to search for effective treatment techniques. Bearing in mind, the technique used to degrade organic compounds was heterogeneous photocatalysis, which consists of the use of an immobilized semiconductor, forming intermediary molecules that degrade the compound exposed to this process. For the accomplishment of this work a reactor was constructed where the chosen semiconductor was the titanium dioxide, that immobilized in a hose would aid in the degradation of the compound with the help of sunlight. The simulant compound would be gallic acid, which was placed in the reactor to analyze the degradation during the exposure to sunlight, during the periods from 8 hours to 16 hours, collecting aliquots from time to time to succeed later analyzes. These samples were quantified by Molecular Absorption Spectrophotometry (MAS) to obtain their concentrations, but these showed some instability due to the complications generated by the ink formulation and the complexes. Therefore, it was necessary to use another technique, High Performance Liquid Chromatography (HPLC), which could quantify without the complexation of the samples and to analyze other compounds that could interfere with the actual concentration of Gallic Acid.

Keywords: Heterogeneous Photocatalysis, Degradation, Gallic Acid, Titanium Dioxide, Reactor / Photoreactor.

1. INTRODUÇÃO

O crescimento demográfico traz consigo uma necessidade maior de produtos essenciais, além disso, a sociedade vem se tornando cada vez mais consumista, em consequência disso há um grande aumento na produção industrial. Apesar de necessário não há dúvida dos impactos ambientais causados por este fato, como a contaminação do solo, ar atmosférico e lençóis freáticos. Esses problemas podem ser causados por resíduos gerados em indústrias químicas que não tratam corretamente seus efluentes (FREIRE, 2000).

Muitos desses resíduos industriais têm em sua composição grande número de materiais orgânicos, exemplo disso são refinarias de petróleo e derivados, responsável por gerar um grande número de efluentes orgânicos tóxicos, além disso, diversas outras como a indústria de papel, têxtil, tintas, entre outras (FREIRE, 2000). Na indústria de papel e celulose, a maior parte dos efluentes são resultados do processo *kraft* (processo químico que dissolve a lignina, preservando a resistência das fibras, obtendo-se dessa maneira uma massa forte, responsável pela formação do papel) e do processo de branqueamento, em geral seus efluentes tem altas taxas de fenóis, compostos organoclorados, e baixo índice de oxigênio dissolvido; os fenóis clorados podem matar diversos organismos aquáticos e possuem resistência a degradação microbiana (ESPOSITO, 1993).

Sendo a água um bem de consumo finito, além de um recurso precioso para o planeta e de suma importância para o corrente ecossistema, se faz necessário a preservação desse bem e para isso a busca de técnicas de remediação sustentáveis para o tratamento efetivo desses resíduos, por exemplo, os POA (processos oxidativos avançados) (FREIRE, 2000).

1.1. Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) vêm sendo estudados como uma forma de degradação de compostos para descontaminação de efluentes, visando à preservação ambiental. Esses processos têm como objetivo a formação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), que pode ser gerados por diversas formas como a aplicação do H_2O_2 , O_3 , ou até mesmo da luz solar, esse radical ataca o composto orgânico abstraindo o hidrogênio, e promovendo a degradação da molécula.

Entretanto a desvantagem do uso dos POA é seu alto custo e dificuldade de aplicação em larga escala, os processos mais visados na atualidade são: Fenton, Foto-fenton e fotocatalise (AMORIM, 2009).

No processo Fenton há a utilização de íons Fe^{2+} que catalisa a homólise da ligação O-O, do H_2O_2 , produzindo radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$). No processo Foto-fenton ao invés da utilização do peróxido, utiliza-se a radiação UV. A fotocatalise é dividida em homogênea, que se utiliza o H_2O_2 e UV, e em heterogênea, que é utilizado um semicondutor e radiação UV (LIMA, 2011).

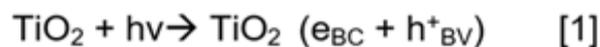
1.2. Fotocatalise heterogênea

A fotocatalise heterogênea é caracterizada pela ativação de um semicondutor, através de fótons emitidos por luz solar ou artificial. Existem diversos semicondutores sendo o TiO_2 o mais indicado devido a sua alta estabilidade química, poder de oxidação, possibilidade de imobilização e alta capacidade catalítica (BUTH, 2009).

Para a ativação desse semicondutor é necessário que a radiação emitida seja maior que a energia de *bandgap*, que é a força existente entre a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC) (Figura1), com uma força externa agindo sobre esse meio um elétron da BV passa para a BC, deixando uma lacuna na BV com carga positiva (cerca de 2 a 3,5 eV) essa lacuna é representada por h^+ (Equação 1). Assim, quando em contato com a água adsorvida do meio pelo TiO_2 , essa lacuna é suficiente para gerar um radical $\bullet\text{OH}$, a hidroxila posteriormente é responsável pela degradação do composto orgânico em questão (equação 2 e 3) (NOGUEIRA,2007).



Figura 1: representação da fotocatalise. (Fonte: PERALTA ZAMORA et. al. 1996).



Equações 1, 2 e 3: Representação da equações envolvidas durante o processo de fotocatalise. (Fonte: PERALTA ZAMORA et. al. 1996)

1.3. Dióxido de Titânio

O TiO_2 é o fotocatalisador mais usado nas reações de fotocatalise, por ser um dos agentes mais eficazes para oxidação em temperatura ambiente, e também ter um ótimo desempenho frente a radiação solar comparado aos outros semicondutores como o ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , etc. Além disso, não é tóxico, tem baixo custo e estabilidade química em uma ampla faixa de pH (TERAN, 2014).

O TiO_2 possui três formas alotrópicas o *brookite*, rutilo e anatase. A forma rutilo e anatase são as mais encontradas, entretanto a primeira não é tão usada em processos de fotodegradação, pois sua fotoatividade não apresenta uma boa eficiência, o porquê dessa diferença de atividade ainda não foi estudado o suficiente não podendo ser explicado, apesar da baixa capacidade de adsorção de O_2 em sua superfície é apontado como um dos possíveis fatores (SERPONE; PELIZZETTI, 1989). Entre os diferentes fabricantes de TiO_2 , o mais utilizado é o fabricado pela Degussa P 25 que é composto pela mistura de 80% anatase e 20% rutilo, o que vem a garantir uma maior fotoatividade quando comparada a outras fontes (BICKLEY, 1991).

1.4. Fotorreator

Um excelente mecanismo usado para melhor aproveitamento de luz solar incidente é a utilização de um fotorreator e uma das principais características necessárias para esse reator é a utilização de uma superfície coletora, ou seja, uma superfície que tenha o máximo de aproveitamento possível da radiação solar, para isso o ângulo desse reator deve ser devidamente ajustado em 22°C (NOGUEIRA, 1995) e conter uma placa que reflita luz que não passe pela tubulação, onde o efluente estará circulando juntamente com o fotocatalisador, e o desvie para a mesma (MALATO, 2009).

Existem três tipos de coletores: o coletor não concentrador onde não ocorre a concentração da radiação, a temperatura do sistema não aumenta, custo mais baixo já que se trata de um sistema aberto, tendo maior necessidade de exposição e apresentando resultados em um período mais lento (MALATO, 2009); o coletor concentrador parabólico onde o ângulo ajustável permite maior aproveitamento da radiação, o que pode lhe causar problema de superaquecimento e tem um custo elevado de manutenção (MUNTHNER, 2001; MALATO, 2002); e o coletor parabólico composto que permite uma boa concentração da radiação solar, recolhimento da radiação difusa e não possui nenhuma desvantagem significativa, sendo o mais

adequado para se usar no processo de fotocatalise heterogênea (MALATO, 2009).

1.5. Ácido gálico

O ácido gálico (ácido 3,4,5-trihidroxibenzoico) pertence a classe dos flavonóides, que são compostos fenólicos que diferem entre si pela sua estrutura química caracterizada pela ligação de hidroxilas ao anel benzênico, com um ácido carboxílico ligado na outra ponta do anel (BEHLING, 2004) sendo encontrado principalmente em chás, uvas, vinho tinto, castanhas, entre outros produtos naturais (MA, 2003), podendo ser obtido através da hidrólise ácida de taninos (LOCATELLI, 2013), que por sua vez é um grupo diverso de substâncias fenólicas, hidrossolúveis e com peso molecular superior a 500 g. mol^{-1} (WORDPRESS, 2011).

Vários estudos demonstram que o ácido gálico apresenta forte ação antioxidante (KIM, 2003), anti-inflamatória (KROES, 1992), antimutagênica (GICHNER, 1987) e antitumoral (LOCATELLI, 2013), além do fato de que pertence ao grupo dos flavonóides que são os componentes mais importantes de dietas humanas, embora geralmente seu valor nutritivo seja relativamente baixo (BEHLING, 2004).

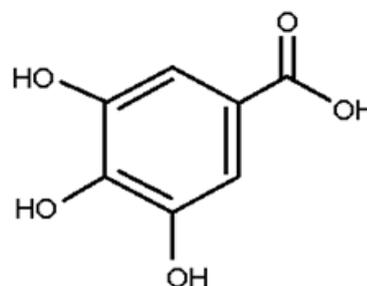


Figura 2: Representação esquemática da estrutura do ácido gálico. (Fonte: do próprio autor, 2017).

Sabendo das propriedades do ácido gálico, percebe-se que ele é um bom composto fenólico para ser trabalhado e analisado em laboratórios técnicos, já que não tem toxicidade elevada e é de fácil obtenção. Assim, como propósito, nesse trabalho, foi realizada a construção de um fotorreator, utilizando dióxido de titânio imobilizado como agente fotocatalítico e aplicando ácido gálico como composto modelo para verificação da capacidade de fotocatalise heterogênea para degradação de compostos orgânicos como estudo para o emprego em corpos d'água que apresentam outros compostos orgânicos com toxicidade elevada. Para atingir esse objetivo a metodologia procurou abordar os seguintes aspectos: a montagem do fotorreator, a confecção de uma tinta a base de TiO_2 , preparo e ensaios de

fotodegradação da solução de ácido gálico, realização de análises para determinação das concentrações dos compostos orgânicos via EAM e CLAE.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais e Reagentes

Para a construção do reator os seguintes materiais foram utilizados: madeira para estrutura, uma caixa sifonada que foi usada como reservatório, 6 metros de mangueira de pvc transparente para passagem e degradação do composto, canos e mangueiras opacas de PVC para interligação do sistema, uma placa de alumínio para melhor aproveitamento da radiação, uma bomba de máquina de lavar (eletrobomba compatível lavadora Mondial) para circulação da solução, interruptor para ligar e desligar o reator, Dimmer para redução da capacidade da bomba e um redutor de fluxo.

Os materiais e reagents necessários para confecção da tinta foram: 1 béquer de 250 mL, 1 baqueta, mixer, 10 g de dióxido de titânio anatase (interbrasil) e 100mL da Seladora (Natrielli).

Para o preparo da alíquotas de ácido gálico para leitura em Espectrofotômetro foram utilizados 3 balões volumétricos de 10 ml para cada horário de análises e 6 balões de 10 ml para a curva de calibração, pipetas automáticas P200 e P1000, 3 béqueres para preparo das soluções e espectrofotômetro MODELO NOVA 1600 UV, 0,2g de ferricianeto de potássio, 0,3g de 4-aminoantipirina ,além de baquetas, pipetas e espátulas.

Sobre as leituras em CLAE foi utilizado 3 tubos de ensaio para cada horário de alíquotas recolhidas e a utilização de 7 balões volumétricos de 2 mL cada, pipetas automáticas P200 e P1000 e para fase móvel usou-se 125mL de metanol, 0,012mL de ácido acético glacial e o HPLC Pump PUMP – 4180.

2.2. Construção do fotorreator

Para realizar a fotodegradação do Ácido Gálico, foi necessária, primeiramente, a construção de um fotorreator de fluxo contínuo, para isso o reator foi desenhado no programa *Solid Edge* (Figura 1) e realizaram-se as compras dos materiais necessários para sua confecção.

Para a montagem, primeiramente, foi feita uma estrutura base do reator, semelhante a uma mesa, utilizando madeira, a essa base foi acoplado um suporte que ficava a 20° em relação a superfície da mesa, essa inclinação se fez

necessária para um melhor aproveitamento da incidência solar, por esse mesmo motivo foi colocado nesse suporte uma placa de alumínio que permitiu a reflexão da luz que não absorvida pela mangueira.

Acoplou-se ao reator um reservatório com capacidade de 6L, que foi ligado a uma bomba de máquina de lavar roupas por canos de PVC, que garantiam a circulação da solução a um fluxo de aproximadamente 6,8 L.min⁻¹.

Na saída da bomba instalou-se uma mangueira de PVC opaca, que garantia melhor flexibilidade e impedia que a luz solar chegasse a solução. Essa mangueira levava a solução até a superfície do reator onde era substituída por uma mangueira de PVC transparente, que permitia a passagem de luz solar para degradação do composto orgânico, entre essas duas mangueiras foi instalado um redutor de fluxo, que o reduziu a 387,5 mL.min⁻¹.

O reator possui 6 metros da mangueira transparente pintada com a tinta produzida de TiO₂. A mangueira foi pintada de forma com que a tinta cobrisse apenas a metade de sua área interna, permitindo que a radiação solar entrasse em contato com a solução em circulação e na tinta de TiO₂. Também foram feitas análises cobrindo a mangueira por completo, a fim de verificar a influência da incidência direta da luz solar na solução presente no reator. Ao final da mangueira foi colocado um filtro para impedir que sólidos, decorrentes da tinta, passassem o reservatório e para a bomba, prejudicando o sistema. É demonstrado na Figura 3 um esquema do reator que foi utilizado para sua construção.

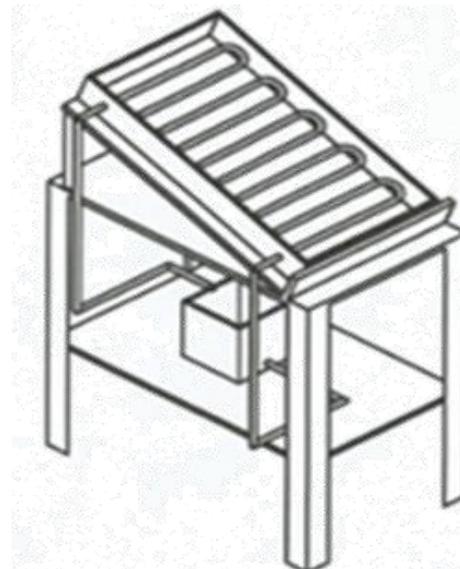


Figura 3: Esquema do fotorreator. (Fonte: do próprio autor, 2017).

O sistema funciona de forma que o Ácido Gálico fique em fluxo de recirculação por todo o sistema, sendo bombeado pela bomba, passando pela mangueira revestida de Dióxido de Titânio, caindo ao reservatório e repetindo-se assim o mesmo processo. Como demonstrado no esquema da Figura 4.

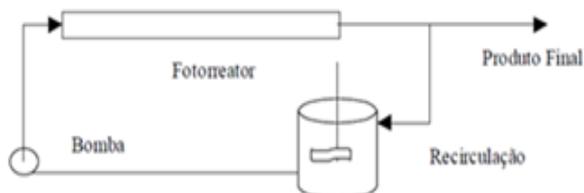


Figura 4: Esquema simplificado do Sistema de fluxo contínuo. (Fonte: GILVÂNIA, 1997).

2.3. Preparo da Tinta de Dióxido de Titânio

Para que o semicondutor entrasse em contato com a solução de ácido gálico e a degradasse foi necessária sua imobilização, para isso utilizamos uma seladora. A tinta foi feita utilizando-se o Dióxido de Titânio em sua forma anatase, a uma concentração de 10% da tinta, misturando à Seladora Natrielli, até que atingisse o ponto desejado, capaz de pintar o interior das mangueiras do fotorreator.

2.4. Preparo da Solução de Ácido Gálico

Foram preparados 2 litros de solução de ácido gálico a uma concentração de 1538 mg.L^{-1} para todas as análises e ensaios de fotodegradação do composto. Para obter esta concentração foram dissolvidos 3,403 g de Ácido Gálico mono-hidratado, completando um balão de 2 litros com água destilada. Destes 2 litros de solução, foram coletados e armazenados 50 mL para as análises instrumentais efetuadas em EAM e CLAE, e o restante foi colocado no reator para degradação.

2.5. Ensaios de Fotodegradação

Após terem sido preparados os 2 litros de solução de ácido gálico, a solução foi disposta no reservatório e em seguida o reator foi ligado nos períodos das 8 horas até às 16 horas de cada dia. Foram testados como a tinta atuava de acordo com o número de horas de exposição à luz solar, dessa forma foram recolhidas alíquotas de 10 mL nos diferentes horários de exposição.

Além disso, foi testado como a tinta atuava em duas situações diferentes: com a área interna da mangueira totalmente revestida pela tinta de TiO_2 , e a revestida apenas pela metade de sua área interna com a tinta.

Primeiramente foi observada a fotodegradação do ácido gálico em um período de três dias (considerando cada dia como o equivalente ao período citado anteriormente). Em seguida foi observada sua ação em intervalos de duas e duas horas do primeiro dia. E posteriormente em intervalos de uma em uma hora do primeiro dia.

2.6. Quantificação do Ácido Gálico por espectrofotometria

Foi feita a análise de quantificação do Ácido Gálico a partir dos 50 mL de solução mãe. A partir desta solução, a 1538 mg.L^{-1} , foram feitos 5 padrões em balões de 10 mL, diluídas para 92, 61, 46, 31 e 15 mg.L^{-1} onde foram pipetadas as alíquotas de 0,1 a 0,6 mL de ácido gálico. Em seguida o sistema foi tamponado, pipetando 0,5 mL de solução tampão pH 10 de hidróxido de amônio. Após isso, foram adicionados 0,08 mL de 4-aminoantipirina a 3% e em sequência pipetados 0,8 mL de ferricianeto de potássio 2%. Por fim, mais 0,5 mL de tampão foi adicionado e o volume foi completado com água destilada até o menisco.

Após o preparo dos padrões, as soluções foram transferidas para cubetas de plástico de 1 cm de caminho óptico e foi feita a varredura no espectrofotômetro modelo NOVA 1600 UV. A leitura das absorvâncias dos interferentes foi eliminada com a leitura de uma solução branco, que continha 1 mL de solução tampão pH 10, 0,08 mL de ferricianeto de potássio 2%, 0,8 mL de 4-aminoantipirina 3% diluídos em água destilada, até completar o balão de 10 mL. Foi encontrado na varredura um pico máximo de absorção a 470 nm, utilizando o branco e a solução de 46 mg.L^{-1} . Depois de obtido o pico, foi feita a leitura das demais soluções, contra o branco, a 470 nm, obtendo assim a curva analítica.

Foi feito o mesmo processo de complexação para as alíquotas de ácido gálico coletadas do reator, sendo que foram pipetadas em balões de 10 mL, 0,25 mL das amostras coletadas, realizando uma leitura em triplicata de cada uma destas a 470 nm contra o branco. Dessa forma as absorvâncias obtidas foram aplicadas na equação da reta encontrada, descobrindo as concentrações das amostras de ácido gálico.

Este método foi realizado para todas as análises de quantificação de ácido gálico por espectrofotometria, incluindo aos testes de meia mangueira e mangueira inteira.

2.7. Quantificação do Ácido Gálico por CLAE

Para análise por CLAE (cromatografia líquida de alta eficiência) da solução, foi utilizada uma mistura de Metanol/Ácido Acético Glacial a 0,005% como fase móvel, uma coluna C-18 (fase reversa) de 15 cm. O detector UV foi ajustado para 278 nm, o volume de injeção manual foi de 20 μL e o fluxo de 1 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

O tempo de retenção do analito foi determinado após a análise de uma solução As $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de ácido gálico. A curva de calibração simples foi construída com os dados das análises de soluções-padrão de ácido gálico, diluídas com metanol grau HPLC, nas concentrações de 2,4; 5; 7,4; 10; 12,4; 15 e 17,4 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ em balões de 2 mL.

Após a realização da calibração, as amostras recolhidas do reator e a solução mãe de ácido gálico, foram diluídas com a solução de metanol grau HPLC para 1%, e assim seguindo para determinação das concentrações das amostras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Tinta de Dióxido de Titânio

Foi utilizada a concentração 10% de dióxido de titânio, pois é a maior concentração possível que permite uma boa passagem de incidência solar.

A tinta não proporcionou sua função de imobilizar o TiO_2 de como era o esperado, devido ao fato de que, passado determinado horário de reação, a tinta de coloração branca, passava a ficar amarelada. Este acontecimento pode ser justificado pela perda de dióxido de titânio presente na tinta, permanecendo na maior parte da mangueira apenas a seladora, que por vezes afetava a coloração da solução de ácido gálico em circulação no reator, prejudicando assim a obtenção de resultados finais, pelo fato de que substâncias da seladora podem ter ocasionado uma contaminação da solução de ácido gálico. É possível observar nas Figura 5 a aparência da tinta de TiO_2 a 10% e da seladora.



Figura 5: Foto da tinta de TiO_2 a 10% à esquerda e foto de uma camada de seladora à direita. (Fonte: do próprio autor, 2017)

3.2. Fotorreator

O fotorreator foi construído de acordo com todas as especificações pretendidas, desde materiais utilizados até os funcionamentos dos sistemas únicos como os de fluxo e elétricos, para que fosse aproveitado o máximo da radiação solar, caminho da solução e fluxo recomendado, garantindo a exatidão e precisão na aplicação da metodologia. Entretanto no decorrer da estruturação ocorreram erros que precisaram ser corrigidos.

Quando colocado em funcionamento percebeu-se que seu fluxo estava muito intenso, chegando a 6,8 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, resultado que se diferenciava muito dos dados teóricos encontrados, foi colocado então um redutor de fluxo na entrada da mangueira, o que garantiu sucesso na redução do fluxo, que chegou a 387,5 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Todavia com a resolução desse problema e instalação do redutor foi constatado que após aproximadamente uma hora havia o superaquecimento da bomba.

Essa objeção era negativa para realização do nosso objetivo, já que o superaquecimento poderia resultar em danos à bomba, assim seria necessário restaurar toda a parte elétrica do reator. Para resolução deste problema foi adquirido um *dimmer*, que tem como propósito reduzir a capacidade da bomba, fazendo com que ela não superaqueça da mesma forma.

Após a correção dos impasses o reator funcionou corretamente, não apresentando nenhum problema em sua utilização ao longo do trabalho, mesmo quando utilizado por 12 horas consecutivas.



Figura 6: Fotos do reator construído visto de longe (à esquerda) e perto (à direita), com a mangueira pintada pela metade instalada sobre a placa de alumínio.

3.3. Quantificação do ácido gálico por espectrofotometria de absorção molecular no UV-Vis

Primeiramente foram feitos os testes de degradação do ácido gálico com a mangueira pintada por completo com a tinta de TiO_2 . As alíquotas foram recolhidas nos intervalos de tempo de 2, 4, 6, 8, 16 e 24 horas.

Após o preparo dos padrões de ácido gálico, foi feita a quantificação de ácido gálico das amostras coletadas, através da curva analítica obtida, como mostrada na Figura 7.

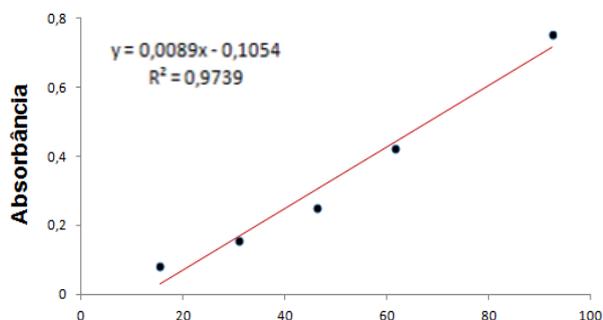


Figura 7: Curva analítica dos padrões de ácido gálico nas concentrações de 15, 31, 46, 61 e 92 mg. L^{-1} . Teste de mangueira inteira.

Realizada a curva analítica, as alíquotas foram submetidas à complexação e analisadas no espectrofotômetro a 470 nm para verificar a concentração final das amostras e sua taxa de degradação.

Tabela 1: Taxa de degradação em porcentagem, obtida através da relação entre a concentração inicial e final da amostra nos períodos mostrados.

Tempo	Absorbância	Concentração do ácido gálico (mg. L^{-1})	Taxa de degradação
0 h	-	1538	-
12 h	0,0625	830	46%
24 h	0,0605	824	46,65%
36 h	0,0654	844	45,12%

De acordo com o primeiro resultado obtido na quantificação da taxa de ácido gálico degradado na mangueira pintada por completo, foi possível observar em 12 horas uma redução de quase 50% de sua concentração inicial. Com o intuito de melhorar a porcentagem de degradação do ácido gálico, foi realizado o teste com a mangueira pintada pela metade, e dessa forma aumentar a intensidade solar sobre a solução em circulação pelo reator, o que conseqüentemente ocasionaria em uma maior eficiência na degradação. Com isso foi repetido o preparo dos padrões de ácido gálico e feito uma nova curva analítica para a quantificação das novas amostras coletadas, como mostrado na Figura 8.

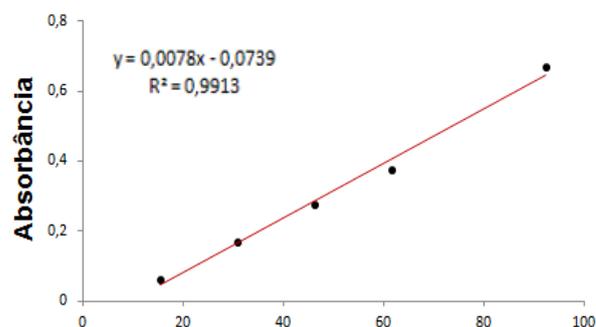


Figura 8: Curva analítica dos padrões de ácido gálico nas concentrações de 15, 31, 46, 61 e 92 mg. L^{-1} . Teste meia mangueira.

Realizada novamente a curva analítica, as alíquotas foram submetidas à complexação e analisadas no espectrofotômetro a 470 nm para verificar a concentração final das amostras em meia mangueira, e assim validar a nova técnica proposta.

Porém, como é possível observar na Tabela 2, os testes das análises realizadas devolveram resultados divergentes à taxa de degradação anterior de 50%. Nesta análise a degradação estava somente presente durante os períodos de 2 a 4 horas de exposição, sendo que nos horários seguintes a concentração de ácido gálico havia aumentado em um dos pontos, e nos outros se permaneciam com concentração próxima à inicial.

Tabela 2: Relação entre as concentrações das amostras de ácido gálico, de acordo com o tempo de exposição à luz solar.

Tempo	Absorbância	Concentração do ácido gálico (mg. L ⁻¹)
0 h	-	1538
2 h	0,155	1174
4 h	0,13	1046
6 h	0,243	1625
8 h	0,207	1440
16 h	0,216	1487
24 h	0,202	1415

Dado estes resultados, foi questionado a validade do resultado de 50% de degradação do ácido gálico, obtido nas primeiras análises. Com isso, foi recordado que as soluções das amostras já complexadas de ácido gálico desta análise foram deixadas sobre a bancada por um longo período, sem abrigo da luz. Da mesma forma que as duas amostras complexadas dos períodos de 2 e 4 horas de exposição, haviam ficado sem abrigo da luz.

Obtendo estes resultados, foi então questionado a estabilidade do complexo de ácido gálico com ferricianeto de potássio e 4-aminoantipirina. Resolveu-se então realizar um estudo sobre a estabilidade deste complexo

3.4. Estudo da instabilidade do complexo

Foi realizado então o estudo da estabilidade do complexo com uma solução de ácido gálico a 51 mg.L⁻¹, uma mesma alíquota foi analisada por EAM em intervalos de 30 minutos completando 3 horas, durante esses intervalos a cubeta foi deixada na bancada sem o abrigo de luz. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 9.

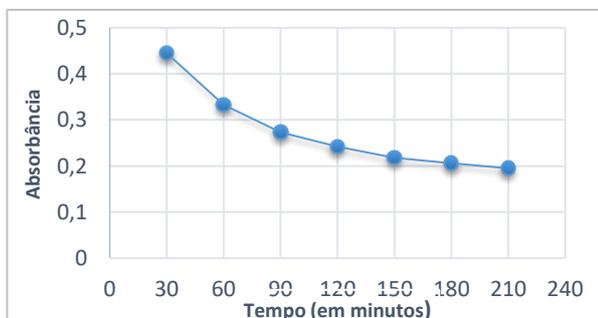


Figura 9: absorvância do complexo em função do tempo, verificando-se a influência da luz.

Ao analisar o gráfico podemos perceber que ocorre redução de absorvância de uma mesma amostra após intervalos de tempo, então foi criada a hipótese de que o complexo de ácido gálico com 4-aminoantipirina, tampão pH 10 e ferricianeto de potássio fosse instável devido a fotossensibilidade do ferricianeto.

Mesmo com os resultados satisfatórios do gráfico, decidiu-se fazer uma nova análise para ter certeza de que o problema era realmente da fotossensibilidade do ferricianeto de potássio. Para isso duas alíquotas com concentração de ácido gálico a 51 mg.L⁻¹, foram preparadas e analisadas por EAM em intervalos de 15 minutos completando 1 hora, e durante esses intervalos uma das cubetas foi deixada na bancada sem o abrigo de luz, enquanto a outra se permaneceu abrigada da luz. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 10.

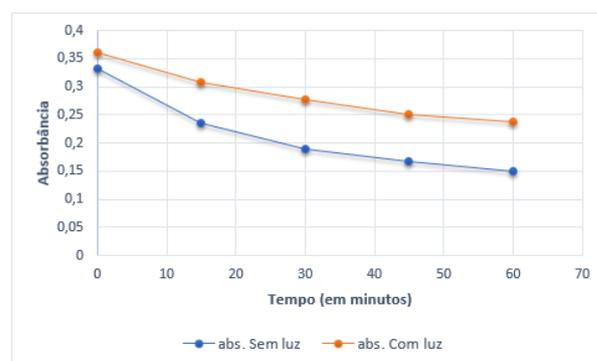


Figura 10: comparação do decaimento da absorvância da amostra protegida e exposta a luz

Ao analisar o gráfico foi concluído que os resultados das degradações anteriores não eram confiáveis, já que a diferença da concentração de ácido gálico das alíquotas retiradas do reator, poderia ter sido causada tanto pela degradação quanto pela instabilidade do complexo das amostras.

Porém ao obter o gráfico da absorvância em função do tempo nos casos de ausência e presença de luz, foi possível concluir que este fator não possui grande influência quanto à estabilidade do complexo. Mesmo após o teste realizado, não foi possível determinar a causa de sua instabilidade, porém foram levantadas hipóteses de que o problema estivesse no Tampão pH 10 Amônia, ou devido a uma reação espontânea que ocorra durante o tempo. Assim se fez necessária a busca de outra forma de análise do ácido gálico, para isso utilizou-se o CLAE.

3.5. Quantificação do ácido gálico por CLAE

Foi realizada a análise exploratória do ácido gálico para saber seu tempo de retenção. O pico do ácido gálico foi apresentado por volta de 1,66 minutos.

Foram preparadas as soluções de concentração 2,4; 5; 7,4; 10; 12,4; 15 e 17,4 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ para realizar a curva de calibração, sendo a mesma apresentada como um gráfico de área do sinal cromatográfico em função da concentração de ácido gálico (Figura 11).

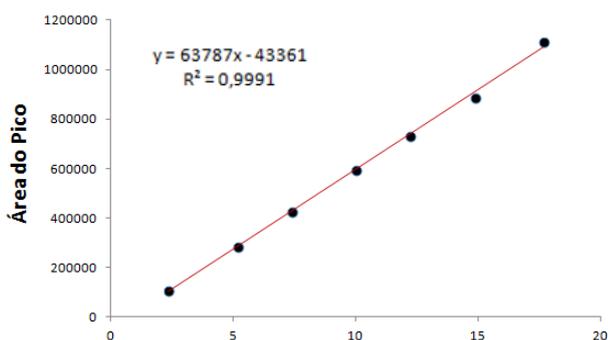


Figura 11: Curva analítica dos padrões de ácido gálico nas concentrações 2,4; 5; 7,4; 10; 12,4; 15 e 17,4 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Ao descobrir a equação da reta, pôde-se analisar as amostras retiradas do fotorreator, diluindo-as à 10%, porém foi observado que ao realizar essa diluição havia um pico de contaminação bem forte, próximo ao pico do ácido gálico na terceira amostra da triplicata de 30 minutos, Figura 12. Tendo isso em vista, as amostras foram diluídas à 1% para tentar afastar a impureza do pico de ácido gálico, como é possível perceber na Figura 13.

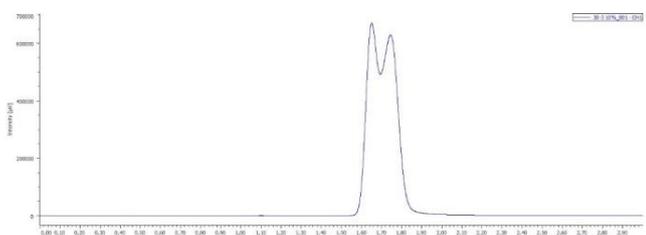


Figura 12: Impureza localizada próxima ao pico de ácido gálico, diluída à 10%.

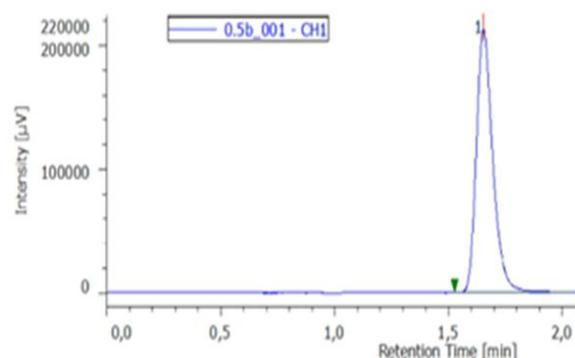


Figura 13: Segunda amostra da triplicata de 30 minutos, diluída à 1%.

Após realizar a diluição de todas as amostras e seus respectivos horários, foi então analisada as concentrações das amostras que estavam no reator para descobrir suas concentrações, apresentada na Tabela 3.

Ao final da prática foi analisada a solução mãe de ácido gálico colocada no reator para comparar com as amostras que foram retiradas do reator. Dessa forma, na Tabela 3, têm-se a relação das amostras e suas concentrações.

Tabela 3: Concentração em $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de ácido gálico, das amostras coletadas em triplicata do reator, durante os períodos descritos.

Amostras	Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Amostras	Concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
0,5a	19,3199	4a	17,6765
0,5b	17,6528	4b	20,3043
0,5c	18,9604	4c	19,1163
1 a	18,1369	5a	17,9016
1 b	18,2354	5b	16,8354
1c	17,1473	5c	21,6282
2a	17,9551	6a	16,0860
2b	19,5566	6b	16,1496
2c	19,1708	6c	16,1117
3a	18,0175	7a	17,7348
3b	17,9026	7b	19,5145
3c	18,4949	7c	17,9303

Os dados obtidos na tabela 3 se provaram pertinentes, onde nenhum dado foi refutado sob o nível de confiança de 95% e Grau de Liberdade n-1, sabendo que as médias das concentrações das amostras são respectivamente para os horários de 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6 e 7 horas: $18,6444 \pm 2,6685 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $17,8399 \pm 1,4951 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $18,8942 \pm 2,0764 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $18,1383 \pm 0,7806 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $19,0324 \pm 3,2692 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $18,7884 \pm 6,2518 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $16,1152 \pm 0,0795 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ e $18,3932 \pm 2,4248 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

Foi levantada a hipótese de que poderia haver um resíduo desconhecido no mesmo tempo de retenção que o ácido gálico saia, interferindo

em sua área do pico e conseqüentemente nos resultados obtidos.

Com base nisso, foi feita uma nova fase móvel de Metanol PA, Água Destilada e Ácido Acético Glacial à 0,005%, para analisar a amostra de Ácido Gálico dos 30 minutos de exposição à luz solar e observar se a impureza aparecia bem próxima ao seu tempo de retenção. Feita a análise, foi observado que o Ácido Gálico surgia em um novo tempo de retenção de 2,164 minutos e possuía um desdobramento no início de seu pico, comprovando assim a contaminação que influenciava nos resultados, como mostrado na figura 14.

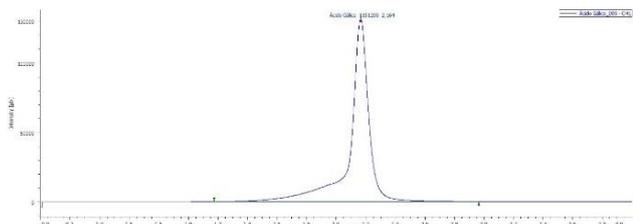


Figura 14: Desdobramento localizado no início do pico de Ácido Gálico indicando o contaminante que estava presente.

4. CONCLUSÃO

Após a sondagem dos resultados obtidos, é possível afirmar que, o fotorreator atendeu as necessidades impostas para a realização do projeto, tanto como sua utilização, como também no seu desempenho. No entanto fatores dificultaram as análises para a validação do método, destacando-se, a seladora que interferiu nos resultados por não cumprir sua função de imobilizadora do dióxido de titânio e o uso do complexo de Ferricianeto de Potássio que apresentava sensibilidade a luz, concluindo que estes fatores agravaram o resultado final da degradação via fotocatalise heterogênea utilizando dióxido de titânio em tinta.

5. PERSPECTIVAS FUTURAS

Tendo em vista as dificuldades encontradas durante a realização do trabalho, é necessário como perspectivas futuras a busca por novas técnicas de imobilização do TiO_2 através da formulação de novas tintas que solucionem os problemas identificados no trabalho. Também é necessária uma maneira que possa reverter os obstáculos encontrados a respeito do complexo, como por exemplo estudos de sua estabilidade, onde seria calculada a cinética da constante de degradação do complexo em função do tempo. Além disso é necessário realizar uma nova fase móvel para o ácido gálico, com o objetivo de anular o desdobramento próximo ao seu pico.

6. REFERÊNCIAS

AMORIN C. C. *et al.* Comparação entre diferentes processos oxidativos avançados para degradação de corante azo. **Eng. Sanit. Ambiental**, vol. 14, n. 4, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1413-41522009000400014>.

BEHLING, E. B; SENDÃO, M. C. *et al.* Flavonóide Quercetina: Aspectos Gerais e Ações Biológicas. **Alimentação e Nutrição Araraquara (Universidade Estadual Paulista)**, vol. 15, n. 3, 2004. Disponível em: <<http://serv-bib.fcfar.unesp.br/seer/index.php/alimentos/article/viewfile/89/102>>.

BICKLEY, R. I. *et al.* A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts. **Journal of Solide State of Chemistry**, vol. 92, Mai. 1992. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002245969190255G>>.

BUTH D. E, *et al.* 2009. Degradação fotocatalítica da tetraciclina em solução aquosa empregando TiO_2 suportado. **Universidade Federal do Rio Grande do Sul**. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/18992>>.

ESPOSITO E. *et al.* Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico. **Quím. Nova**, vol. 20, n. 2, 1997. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421997000200010>.

FREIRE, R. S. *et al.* 2000. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Universidade Federal do Paraná**. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol23No4_504_v23_n4_%2812%29.pdf>.

GICHNER, T. *et al.* Two types of antimutagenic effects of gallic and tannic acids towards N-nitroso-compounds-induced mutagenicity in the Ames Salmonella assay. **Folia Microbiol (Praha)**, 1987. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/3546027>>.

GILVÂNIA, G. C. L. 1997. Estudo e análise de reatores fotocatalíticos. **Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, Paraíba**. Disponível em: <<http://www.abcm.org.br/anais/conem/2000/DC9456.pdf>>.

KROES, B. H., VAN DEN BERGER, A.J.J. Anti-inflammatory activity of gallic acid. **Planta Med**, vol.

58, Dez. 1992. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1336604>>.

LIMA A. S, *et al.* Aplicação de Fenton, Foto-Fenton e UV/H₂O₂ no tratamento de efluente têxtil sintético contendo o corante Preto Biozol UC. **Eng. Sanit. Ambiental**, vol. 16, n. 3, set. 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/esa/v16n3/v16n3a09>>.

LOCATELLI, C.; FILIPPIN-MONTEIRO, F. B.; CRECZYNSKI-PASA, T. B. Alkyl esters of gallic acid as anticancer agents: a review. **The European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 60, Fev. 2013. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23291333>>

MA, J. *et al.* Bioactive novel polyphenols from the fruit of Manilkara zapota (Sapodilla). **Journal of Natural Products**, v. 66, n. 7, Jul 2003. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12880319>>

MALATO, S., ET AL. DECONTAMINATION AND DISINFECTION OF WATER BY SOLAR PHOTOCATALYSIS: RECENT OVERVIEW AND TRENDS. CATALYSIS TODAY, VOL. 147, SET. 2009. DISPONÍVEL EM: < HTTP://WWW.SCIENCEDIRECT.COM/SCIENCE/ARTICLE/PII/S0920586109003344>.

MALATO S., *et al.* Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO₂ using solar energy. **Catalysis Today**, vol. 76, Nov. 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586102002201>>.

MUNTER R. Gravity Driven Emergency Core Cooling Experiments with the PACTEL Facility. **10th International Conference on Nuclear Engineering**, Virginia, USA, Abr. 2002 Disponível em: <<http://proceedings.asmedigitalcollection.asme.org/proceeding.aspx?articleid=1573983>>.

NOGUEIRA, R. F. P. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, vol. 21, n.1, 1997. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S01040421998000100011&script=sci_abstract&lng=pt>.

NOGUEIRA, R. F. P. Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando dióxido de titânio e luz solar. **Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química**, 1995.

SERPONI N. Photocatalysis-Fundamentals and Applications. Disponível em: **Wiley**, New York, 1989, pp. 650.

TERAN, F., *et al.* Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. **Revista Monografias Ambientais**, Santa Maria, vol.14, n. 3, ago. 2014. Disponível em: <<https://periodicos.ufsm.br/remoa/article/viewFile/13232/pdf>>.

ZAMORA P. P, *et al.* Heterogeneous photocatalysis treatment of Kraft and textile effluents using metallic and polymeric semiconductors (ZnO and polyaniline). **Polymer Bulletin**, Univesidade Federal de Campinas, vol. 37, Out. 1996. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00556816>>.