



# DEGRADAÇÃO DE AZUL DE BROMOFENOL POR PROCESSO REDUTIVO AVANÇADO UVC- LED/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

Palavras-Chave: AZUL DE BROMOFENOL, LED-UV, UVC/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

**Autores/as:**

**NADIELY CRISTINA SILVA, FT, UNICAMP**

**Prof. Dr. ENELTON FAGNANI (orientador), FT, UNICAMP**

## INTRODUÇÃO:

O corante azul de bromofenol (BPB) é um corante trifenilmetano, pertencente à classe dos compostos halogenados devido à presença de ligações C-Br, amplamente utilizado tanto na indústria têxtil quanto em procedimentos em laboratório como indicador de pH ou para colorir células e proteínas (Jabar et al., 2021). O BPB é um corante ácido devido à presença do grupo funcional sulfônico em sua estrutura, altamente solúvel que pode causar irritação nos olhos, na pele e gastrointestinal. Ainda, é carcinogênico em seu estado natural e estável na presença de luz solar, persistindo no meio ambiente por um longo período de tempo e, quando degradado nestas condições, pode dar origem a compostos com efeito tóxico e mutagênicos tanto para vida aquática quanto para humanos (Jabar et al., 2021).

Estima-se que mais de 20% deste material corante acabam nos corpos d'água após as atividades onde são utilizados sendo, portanto, indispensável desenvolver métodos eficientes e amigáveis ao meio ambiente para degradar estes corantes (Jabar et al., 2021).

Este projeto teve como objetivo o conceito de um fotorreator com LED UVC para a degradação de contaminantes organohalogenados por processos redutivos avançados, com destaque para o sistema UV/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

## METODOLOGIA:

Para este projeto foi construído e testado um reator (Figura 1) composto por um cilindro de quartzo e um sistema de iluminação acoplado pela parte externa, possibilitando a diversificação da disposição dos LED e a manutenção do sistema. O reator pode ser utilizado tanto no regime de fluxo contínuo quanto em batelada, pela obstrução das saídas laterais e uso de sistema de agitação magnética.

O sistema de iluminação testado foi construído em parceria com uma empresa privada (VeRSis Ltda), contendo um único diodo emissor de luz (LED). O LED é da marca Vishay Intertechnology Inc., possui um invólucro de cerâmica com janela de quartzo. Ele foi construído com a tecnologia baseada nas

propriedades do nitreto de alumínio-gálio (AlGaN), e sua potência máxima de emissão de luz ocorre em torno de 273nm.

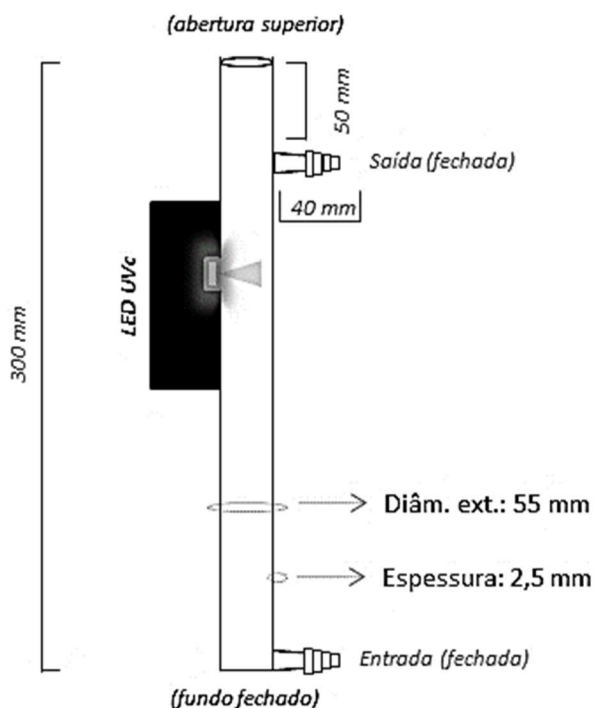


Figura 1 – Fotorreator de LED

Foi feita a caracterização do fotorreator por actinometria química baseada na reação do ferrioxalato em solução aquosa. O fluxo de fótons foi calculado a partir da equação 1 para o sistema de iluminação de LED e também para um sistema com lâmpada de vapor de mercúrio, para efeito comparativo (Pousty et al., 2022).

$$P_0(\lambda) = \frac{nFe^{2+}}{F_{abs}(\lambda)\Phi(\lambda)*N_A} \quad (1)$$

Onde  $P_0$  é o fluxo de fótons,  $nFe^{2+}$  são mol de  $Fe^{2+}$  gerados por segundo,  $F_{abs}(\lambda)$  é o fator de absorção,  $\Phi(\lambda)$  é o rendimento quântico para o comprimento de onda  $\lambda$  e  $N_A$  o nº de Avogadro.

As concentrações de  $Fe^{2+}$  foram calculadas mediante a curva analítica

previamente construída, usando o método da o-fenantrolina, e a absorbância das amostras foram lidas utilizando-se um espectrofotômetro UV-vis, marca BEL Photonics, modelo UV-M51 no comprimento de onda de 510nm.

A capacidade de promover fotólise UVc e fotoperoxidação UVc/  $H_2O_2$  (um processo redutivo avançado - POA), do sistema de iluminação com um LED foi previamente testada com uma solução de corante azul de metileno (AM), cujo processo de degradação por UVc/  $H_2O_2$  já é conhecido de trabalhos anteriores (Fagnani et al., 2013). Para isso, inicialmente, a absorbância da solução AM exposta apenas à iluminação foi periodicamente lida por um espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 660nm. Em seguida, uma solução de  $H_2O_2$  foi adicionada ao reator para examinar a capacidade de produzir radicais hidroxila ( $HO\bullet$ ) via fotocatalise do peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ) e amostras foram examinadas.

Após os testes da capacidade de promover fotólise e fotoperoxidação, o reator com LED foi testado na degradação do corante azul de bromofenol pelo processo UVc/ $SO_3^{2-}$ , um processo redutivo avançado (PRAv). Desta vez, o acompanhamento do processo foi por varredura no intervalo de 200-800nm (UV-Vis). O mesmo teste de degradação realizado no reator de LED foi repetido em um reator de lâmpada de vapor de mercúrio.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Com o ensaio de actinometria fez se um comparativo da taxa de redução de  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$  para ambos os reatores, apresentados na Figura 2. Para o reator de LED (pontos cinza) a taxa de geração de mol de  $Fe^{2+}$  por segundo foi

de  $5,8 \times 10^{-7}$  e o fluxo de fótons foi de  $3,54 \times 10^{-7}$ . A taxa consideravelmente menor para o LED já era esperada, dado que a potência de um único LED e de aproximadamente 15mW enquanto a da lâmpada de mercúrio é de 15W.

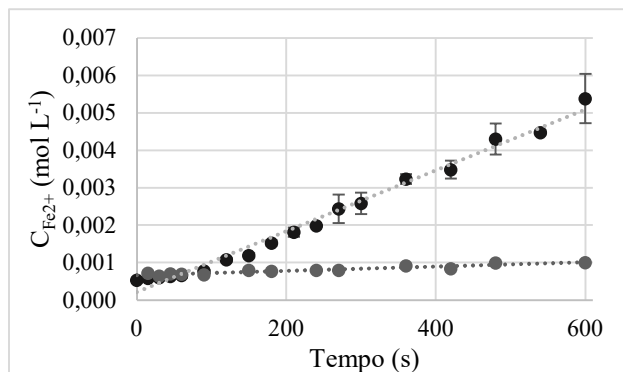


Figura 2 – Concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  em função do tempo de exposição da solução à luz UVc. Pontos em cinza – LED; pontos em negro – lâmpada de mercúrio.

No teste de fotólise UVc, apresentados na Figura 3 pelos pontos em vermelho, a absorbância aumentou linearmente, indicando um possível aumento na concentração da molécula do azul de metileno (AM), provavelmente devido à dissociação de dímeros de AM formados em altas concentrações do corante em solução (Lewis et al., 1943).

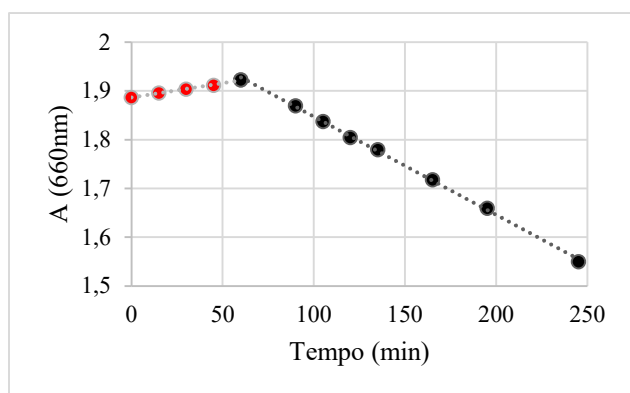


Figura 3 – Pontos em vermelho - Fotólise UVc; Pontos em negro - fotoperoxidação UVc/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .

No teste de fotoperoxidação UVc/  $\text{H}_2\text{O}_2$ , apresentados na Figura 3 pelos pontos em preto, a concentração de AM diminuiu com o tempo, mostrando que o reator é capaz de promover a formação de radicais hidroxila necessários para degradação da molécula pelo processo. A peroxidação como processo isolado é sabidamente inócua ao AM nestas condições (Fagnani et al., 2013).

Uma vez testada a capacidade do reator de promover a formação de radicais hidroxila, foram testadas a degradação do azul de bromofenol na presença apenas do  $\text{SO}_3^{2-}$  e ausência do UVc (Figura 4), pela exposição ao UVc sem  $\text{SO}_3^{2-}$  (Figura 5), e pela combinação UVc/ $\text{SO}_3^{2-}$  (Figuras 6 e 7).

Como fica evidente pelas leituras apresentadas na Figura 4, o sulfito é ineficiente na degradação do corante quando utilizado isoladamente.

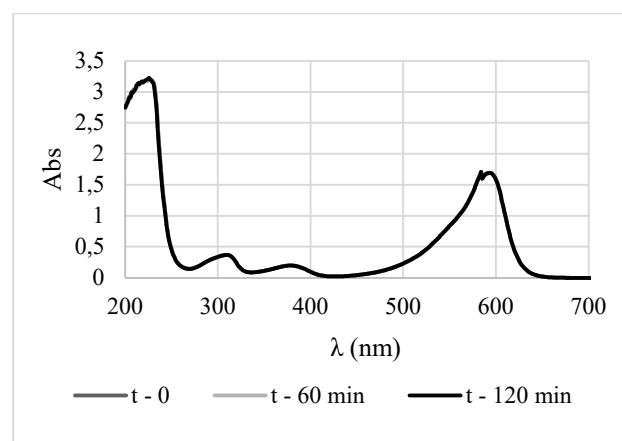


Figura 4 – Degradação do BPB por  $\text{SO}_3^{2-}$ .

A fotólise com a lâmpada de vapor de mercúrio UVc (Figura 5) provocou uma degradação significativa da molécula na região de 600nm, mas ainda restaram duas bandas,

sugerindo regiões da molécula mais resistentes à degradação.

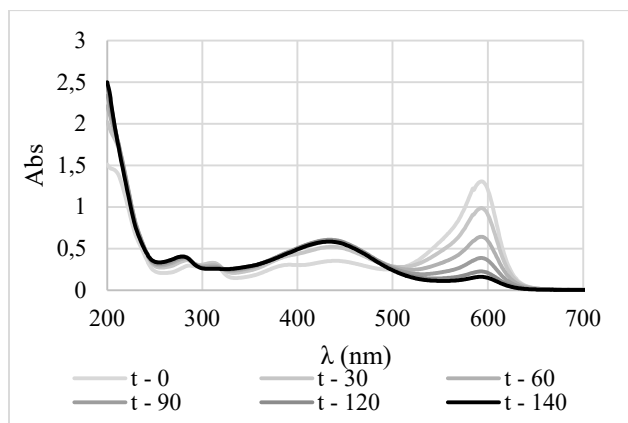


Figura 5 – Degradação do BPB por UVC com lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio na ausência do  $\text{SO}_3^{2-}$ .

Os dados obtidos para o processo UVC-LED/ $\text{SO}_3^{2-}$  (Figura 6) mostram que apenas um LED foi insuficiente para promover uma formação significativa de radicais sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) e elétrons aquosos ( $e^{-aq}$ ) necessários para promover a degradação da molécula (Vellanki e Batchelor, 2021; Yazdanbakhsh et al., 2021).

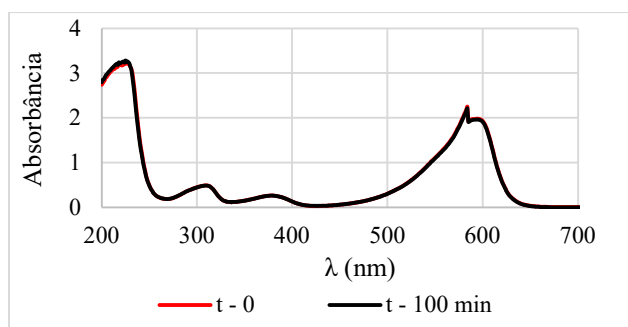


Figura 6 – Degradação do azul de bromofenol por LED UVC/ $\text{SO}_3^{2-}$ .

O processo UVC/ $\text{SO}_3^{2-}$  foi testado para o reator com lâmpada de vapor de mercúrio (Figura 7) e os resultados sugerem que o corante sofreu degradação e que possivelmente os radicais redutores atacaram as ligações C-Br

do azul de bromofenol (Yazdanbakhsh et al., 2021).

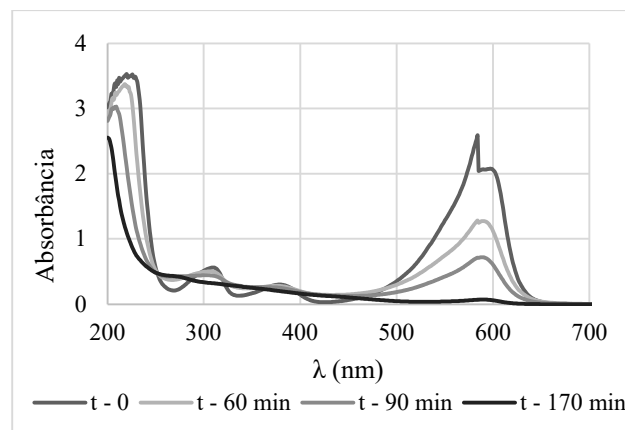


Figura 7 – Degradação do BPB com lâmpada de baixa pressão de vapor de mercúrio por UV/ $\text{SO}_3^{2-}$ .

A literatura e os resultados obtidos com o reator usando lâmpada de mercúrio sugerem que o PRAV é capaz de degradar o corante BPB. Futuros estudos envolvendo otimizações do sistema de UV-LED são necessários para tornar o reator de LED eficiente para tal uso.

## CONCLUSÕES:

O azul de bromofenol pode ser degradado pelo PRAV UVC/ $\text{SO}_3^{2-}$  utilizando a lâmpada de vapor de mercúrio, ainda que provavelmente não tenha sido totalmente mineralizado. Apenas um ponto luminoso de LED foi insuficiente para catalisar a produção de radicais para o processo de degradação do corante nas condições testadas. Otimizações do sistema como a colocação de mais LEDs, em posições estratégicas do reator, possivelmente levarão a melhores resultados de degradação. Pelos espectros obtidos, pode-se inferir que a fotólise UVC apresenta eficiência na degradação do corante, mas o PRAV parece

seguir por outro mecanismo, extinguindo sinais que apenas a fotólise parece não conseguir sugerindo que o PRAV UVC/  $\text{SO}_3^{2-}$  é mais eficaz.

## BIBLIOGRAFIA

JABAR, J. M.; OWOKOTOMO, I. A.; AYINDE, Y.T.; ALAFABUSUYI, A. M.; OLAGUNJU, G. O.; MIBILAJI, V. O. **Characterization of prepared eco-friendly biochar from almond (*Terminalia catappa* L) leaf for sequestration of bromophenol blue (BPB) from aqueous solution.** Carbon Lett. N. 31, 1001–1014, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42823-020-00214-1>

POUSTY, D.; MAMANE, H.; COHEN-YANIV, V.; BOLTON, J. R. **Ultraviolet actinometry–determination of the incident photon flux and quantum yields for photochemical systems using low-pressure and ultraviolet light-emitting diode light sources.** Journal of Environmental Chemical Engineering. v. 10, p. 107947, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107947>.

FAGNANI, E.; GUADAGNINI, R. A.; SILVA, G. A.; GUIMARÃES, J. R. **Degradação de cafeína e azul de metileno por processos oxidativos avançados (POA).** Holos Environment, [S. l.], v. 13, n. 1, p. 85–97, 2013. DOI: <https://doi.org/10.14295/holos.v13i1.5775>.

YAZDANBAKHS, A.; ESLAMI, A.; MAHDIPOUR, F.; GHANBARI, F.; GHASEMI, E. M.; ATAMALEKI, A.; MALEKASARI, H. S. LIN, K. A. **Dye degradation in aqueous solution by dithionite/UV-C advanced reduction process (ARP): Kinetic study, dechlorination,**

**degradation pathway and mechanism.** Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry. v. 407, p. 1010-6030, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112995>.

LEWIS, G. N.; GOLDSCHMID, O.; MAGEL, T.; BIGELEISEN, J. **Dimeric and other forms of methylene blue: Absorption and fluorescence of the pure monomer.** Journal of the American Chemical Society, v. 65, n. 6, p. 1150-1154, 1943.

VELLANKI, B. P.; BATCHELOR, B. Nitrate Reduction by the Ultraviolet-sulfite Advanced Reduction Process. Environmental Engineering Science, v. 38, n. 10. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1089/ees.2021.0054>.