

APLICAÇÃO DA RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA COMO FORMA DE CONTRIBUIÇÃO PARA A QUÍMICA VERDE E CONSTRUÇÃO DE UM REATOR FOTOQUÍMICO ALTERNATIVO E DE BAIXO CUSTO, PARA PRÉ-TRATAMENTO DE AMOSTRAS

Marcos M. Gouvêa, Glayce S. Lima, Adalberto A. Silva Neto, Annibal D. Pereira Netto e Flávia F. de C. Marques*

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, 24020-141 Niterói – RJ, Brasil

Recebido em 16/04/2013; aceito em 20/08/2013; publicado na web em 30/09/2013

APPLICATION OF ULTRAVIOLET RADIATION AS A CONTRIBUTION TO GREEN CHEMISTRY AND CONSTRUCTION OF AN ALTERNATIVE AND LOW-COST PHOTOCHEMICAL REACTOR FOR PRE-TREATMENT OF SAMPLES. Ultraviolet radiation corresponds to a fraction of electromagnetic radiation, covering wavelengths between 1 and 400 nm. Methods based on UV irradiation have become popular because it is possible to treat samples simply by applying energy, avoiding procedures that require the use of toxic substances, thus contributing to the development of Green Chemistry. This study aimed to assess the main applications of UV radiation reported in the literature and thoroughly described the construction of an alternative and low-cost photochemical reactor to be used for the pretreatment of samples in the laboratory. The use of this new photochemical reactor in the clean-up of milk samples for spectrofluorimetric measurements was also reported.

Keywords: UV radiation; green chemistry; photochemical reactor.

INTRODUÇÃO

No início do século XX, Albert Einstein elucidou o efeito fotoelétrico verificado em 1887 por Heinrich Hertz. Desde então, as teorias modernas passaram a descrever a radiação eletromagnética por um comportamento dual, ou seja, como ondas e também como partículas. As propriedades ondulatórias como refração, reflexão, interferência e difração puderam ser mais facilmente explicadas, enquanto os fenômenos associados com a absorção e a emissão da energia radiante também possibilitaram comprovar o comportamento da radiação como partículas contendo quantidades discretas de energia, chamadas de fótons.¹

A radiação eletromagnética é comumente classificada através da frequência da onda característica de cada energia. A classificação da radiação eletromagnética em função de seu efeito físico leva à construção de um espectro eletromagnético que abrange desde raios gama até as ondas de rádio.² Dentre estas, destaca-se a radiação ultravioleta (UV) por apresentar importantes aplicações no campo científico. A descoberta dessa radiação ocorreu durante a observação do escurecimento dos sais de prata quando expostos à luz do sol. Em 1801, o cientista alemão Johan Ritter percebeu que os raios de sol, logo após o limite superior do espectro visível, ou seja, raios invisíveis eram capazes de oxidar haletos de prata. Estes foram chamados de raios desoxidantes (para destacar sua reatividade química) e, posteriormente, denominados de luz ultravioleta no fim do século XIX.³

O fenômeno da interação da matéria com essa forma de radiação é utilizado na espectroscopia para caracterização molecular e quantificação de diversas substâncias e espécies químicas. A absorção da radiação UV é capaz de promover a transição eletrônica dos elétrons de valência a níveis mais energéticos. A energia absorvida pode ser liberada na forma de fótons, através dos fenômenos de fluorescência e fosforescência, ou pode ocorrer simplesmente uma relaxação não radiativa, que pode ser explicada pelos fenômenos de conversão interna e relaxação vibracional (devido a colisões moleculares que desativam o estado excitado da molécula) e, ainda, pelo cruzamento intersistemas (no qual acontecem transições entre os estados singleto

e tripleto, ou seja, a multiplicidade do estado eletrônico excitado é alterada) (Figura 1).⁴ Tanto a absorção molecular quanto a emissão radiativa são fenômenos úteis em Química Analítica, pois podem ser medidos e podem ser proporcionais à concentração da substância na amostra.

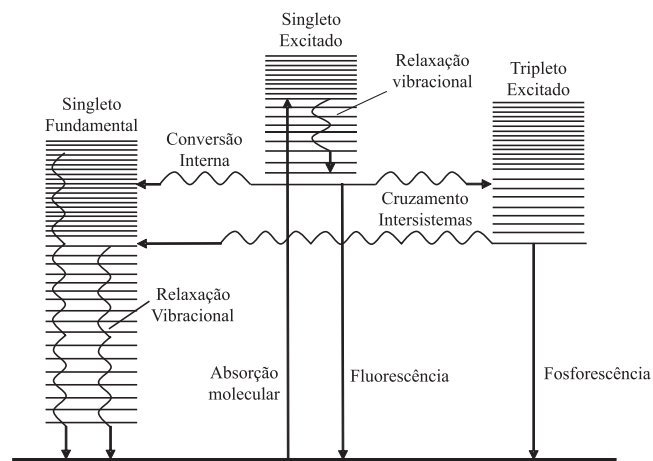


Figura 1. Diagrama de níveis de energia mostrando os processos físicos que podem ocorrer após cada molécula absorver um fóton no ultravioleta ou visível⁴⁰

A faixa do espectro eletromagnético correspondente à radiação UV (Figura 2) abrange comprimentos de onda de 1 a 400 nm e pode ser subdividida em ultravioleta de vácuo – UVV (1 – 200 nm), ultravioleta distante (200 – 300 nm) e ultravioleta próximo (300 – 400 nm). De modo geral, fótons nestas faixas de comprimento de onda têm efeitos diferentes sobre a matéria. Outra subclassificação usual divide a radiação UV em radiação UV-C (100 – 280 nm), UV-B (280 – 315 nm) e UV-A (315 – 400 nm). A radiação UV-A é o principal tipo de radiação UV que atinge a biosfera a partir da emissão solar. A maior fração dos outros componentes do espectro de UV é refletida ou absorvida pela camada de ozônio, presente na estratosfera.^{5,6}

*e-mail: flaviamarques@vm.uff.br

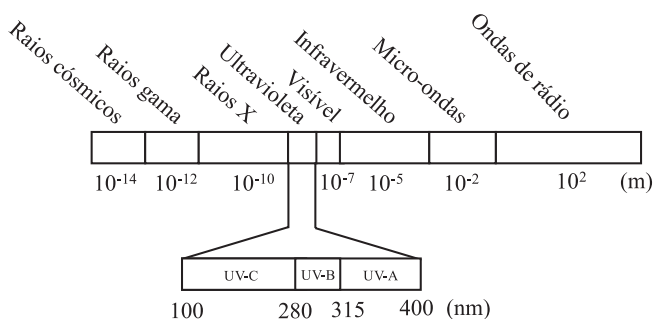


Figura 2. Espectro eletromagnético, relacionando os comprimentos de onda às respectivas classificações da radiação eletromagnética, com destaque para as subclassificações da radiação UV

O uso da irradiação por UV tem sido cada vez maior em Química Analítica na etapa de pré-tratamento da amostra, que é um conjunto de procedimentos necessários para converter o analito a uma forma mais adequada para posterior quantificação e determinação.⁷ Assim, a irradiação por UV pode ser utilizada, por exemplo, para gerar fotoderivados de elevado rendimento quântico de luminescência que melhoram a detectabilidade da espécie de interesse. Tal procedimento também pode ser utilizado para gerar derivados não luminescentes, suprimindo a luminescência de espécies químicas que sejam potenciais interferentes quando misturas complexas são analisadas. Vale ressaltar que este é um artifício simples e limpo para pré-tratamento de amostras, uma vez que é capaz de provocar quebra de ligações químicas e gerar derivados fotoquímicos sem o uso de solventes ou reagentes, que poderiam produzir rejeitos tóxicos. Desse modo, são respeitados os princípios da Química Verde, conceito introduzido pela Agência de Proteção Ambiental Americana (US-EPA) a partir da década de 1990 e que, atualmente, é definido pela IUPAC como: “A invenção, desenvolvimento e aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas”.⁸

Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar as atuais aplicações da radiação UV, o seu potencial como ferramenta na área de Química e descrever a montagem e o funcionamento de um equipamento simples e construído com material de baixo custo, para ser utilizado como reator fotoquímico.

Mecanismo de foto-oxidação mediada por irradiação por UV

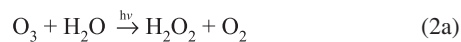
A foto-oxidação de substâncias orgânicas ocorre preferencialmente através de mecanismo radicalar e não através da interação direta entre a radiação ultravioleta e a matriz de interesse. Assim, a geração de radicais HO·, que têm vida curta e alto poder oxidante, é a responsável pela oxidação e degradação de moléculas orgânicas. Entretanto, matrizes que apresentam conteúdo de matéria orgânica muito elevado, como alimentos, requerem uma quantidade maior de HO· e, nestes casos, a associação do tratamento radiativo com a adição de um agente auxiliar (que atua como agente oxidante forte), método conhecido como Processo Avançado de Oxidação (PAO), pode ser uma excelente alternativa para melhorar a eficiência do procedimento foto-oxidativo.⁹

O PAO mais empregado é o tratamento baseado na combinação da radiação UV com a adição de H₂O₂.¹⁰⁻¹⁴ A irradiação por UV é capaz de provocar a quebra homolítica das moléculas de H₂O₂ e, assim, gerar os radicais hidroxila necessários para a foto-oxidação da amostra (Equação 1).

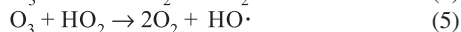
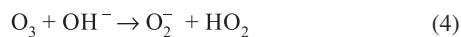


Outros PAO já desenvolvidos envolvem a combinação da radiação

UV com gás O₃ (Equações 2a e 2b), TiO₂ e reagente de Fenton (Equação 3).¹⁵



Utilizando a radiação UV para formar radicais hidroxila a partir do ozônio (Equações 2a e 2b), observa-se um potencial maior para a degradação completa de compostos orgânicos poluentes, como os organoclorados. No entanto, vale ressaltar que o ozônio também pode atuar como oxidante enérgico para degradação de alguns compostos orgânicos, reagindo diretamente, através de reação eletrofílica ou por cicloadição (Equação 4); e indiretamente, através do radical hidroxila formado através da sua decomposição (Equação 5). E nestes casos, não é necessário o uso da irradiação UV.¹⁵



Como pode ser visto na Equação 1, a produção de radicais hidroxila a partir do peróxido de hidrogênio não precisa necessariamente partir do processo mostrado nas Equações 2a e 2b, ou seja, o peróxido de hidrogênio pode ser utilizado diretamente.

Devido à eficiência dos procedimentos, além da digestão de amostras que contêm alto teor de matéria orgânica, os PAO também são utilizados para diversas outras finalidades, como a derivatização fotoquímica de substâncias destinadas à determinação analítica¹⁶⁻¹⁹ e a degradação de contaminantes presentes em diferentes matrizes.^{11-14,20-23}

Os processos mostrados acima são as diversas alternativas para o tratamento de compostos orgânicos através dos PAO baseados na geração do radical hidroxila. E as vantagens, desvantagens, a eficácia e a utilidade de cada um deles vai depender do grupo de compostos contaminantes presentes nas diferentes matrizes.

APLICAÇÕES DA IRRADIAÇÃO DE AMOSTRAS POR UV

Tratamento de efluentes

Os poluentes orgânicos representam uma importante fonte de contaminação dos cursos d'água e, dentre eles, destacam-se os efluentes farmacêuticos. Algumas substâncias são resistentes ao tratamento tradicional empregado para a purificação da água e acabam se acumulando no meio ambiente. Tratamentos baseados no uso de processos avançados de oxidação, como a irradiação UV, vêm sendo desenvolvidos como alternativa para a despoluição de águas contaminadas com estas substâncias.

Kim e colaboradores (2012) estudaram a degradação e a toxicidade de dois antibióticos, sulfametoxazol (SMX) e clortetraciclina (CTCN), após a aplicação de diferentes PAO (ozônio e UV).²⁴ A aplicação de ozônio foi eficiente para a degradação dos antibióticos após 90 min de tratamento, porém apenas a CTCN apresentou redução completa da toxicidade, enquanto o SMX apresentou um pequeno aumento. Neste caso, o tratamento por UV foi capaz de provocar a completa degradação do SMX, que ocorreu após 30 min de exposição. Entretanto, a toxicidade das substâncias geradas aumentou significativamente em relação à substância inicial. A CTCN apresentou uma moderada taxa de degradação e a sua toxicidade não foi alterada pela radiação UV.

Keen e colaboradores (2012) estudaram a decomposição da carbamazepina (CBZ), um fármaco utilizado para o tratamento da

epilepsia, que é amplamente encontrado em águas residuais ao redor do mundo e apresenta resistência ao tratamento de efluentes.¹⁰ A literatura relata que a biodegradação da CBZ em sua forma original é ineficiente e que o tratamento da CBZ com UV/H₂O₂ gera, como um dos subprodutos, a acridina, que é uma substância carcinogênica.^{25,26} Com o intuito de favorecer a ação microbiana sobre a CBZ, os autores submetem esta substância ao ataque dos radicais OH⁻ (favorecendo a inserção de grupamentos hidroxila na molécula), mas uma fração da CBZ permaneceu inalterada. Apesar disso, submetendo as substâncias geradas, principalmente a acridina, a um processo de biodegradação, seguido de um procedimento de oxidação avançada (PAO) UV/H₂O₂, estes subprodutos gerados foram eficientemente degradados. Desta forma, os resultados obtidos indicaram que o procedimento de oxidação avançada combinado com a biodegradação apresenta potencial para ser adotado como alternativa para o tratamento de água contaminada com substâncias semelhantes à carbamazepina.¹⁰

A degradação de diversas outras substâncias através de processos oxidativos foi estudada como possibilidade para tratamento de efluentes. Guimarães e colaboradores (2012) verificaram que a fotólise exclusivamente não é eficiente para a remoção de formaldeído de águas residuais, entretanto a associação da irradiação UV com H₂O₂ foi o procedimento mais eficiente para esta finalidade.¹¹ Nagel-Hassemmer e colaboradores (2012) observaram que a aplicação da radiação UV combinada com solução aquosa de H₂O₂ 250 mg L⁻¹, durante 60 min, foi o procedimento mais bem-sucedido para a degradação de corantes presentes em efluentes têxteis, que haviam sido previamente tratados por procedimentos biológicos.¹²

Barrera e colaboradores (2011) estudaram seis diferentes combinações de processos radiativos, envolvendo radiação UVA (1-200 nm) e UV-C (100-280 nm), para o tratamento de efluentes sintéticos de abatedouros. Foi observado que a combinação da irradiação UV-C seguida do procedimento UVA foi o tratamento mais eficiente para a redução da quantidade total de carbono orgânico na amostra. Também se observou que os procedimentos em que foi utilizado H₂O₂ proporcionaram uma taxa de degradação mais acentuada em comparação com os mesmos procedimentos realizados na ausência deste aditivo.¹³

Os processos avançados de oxidação podem apresentar elevado custo financeiro para aplicação no tratamento de efluentes, devido à necessidade de implantação de instalações de grande porte nas redes de tratamento de água e ao enorme gasto de energia demandado pela maior parte dos procedimentos. Entretanto, tendo em vista que quantidades significativas de substâncias não podem ser degradadas pelos procedimentos usuais de tratamento de água e que a conservação do meio ambiente representa uma das maiores preocupações da sociedade contemporânea, essas técnicas alternativas adquiririam considerável importância como estratégia para diminuição da poluição ambiental, uma vez que diversos trabalhos indicaram que podem ser muito eficientes para a degradação de algumas substâncias recalcitrantes.

Tratamento de alimentos através da irradiação por UV

A irradiação ultravioleta como forma de tratamento de amostras é cada vez mais utilizada pela indústria de alimentos, pois o procedimento é simples e evita o risco de contaminação. Este tratamento é usado para o controle de deterioração de alimentos, uma vez que a irradiação atua como germicida, resultando na descontaminação dos produtos alimentícios, por meio da destruição parcial ou total dos micro-organismos. Isso acontece devido à penetração da radiação na célula microbiana e a sua absorção pelo material genético, levando à formação de dímeros de bases pirimídicas, principalmente de timina. A formação de uma considerável quantidade de dímeros impossibilita a replicação do DNA, compromete a síntese proteica e, conseqüentemente, dificulta o crescimento microbiano.²⁷ Outro

importante resultado após o procedimento é a obtenção de alimentos mais frescos e com melhores características sensoriais, preservando suas propriedades originais e aumentando o seu tempo de vida nas prateleiras.²⁸

No estudo de Campos e colaboradores (2009), a irradiação por UV foi utilizada para a desinfecção superficial do tomate “Pitenza”, pois tratamentos pós-colheita com produtos químicos causam problemas ambientais e são nocivos aos consumidores. Também foi observado que houve um aumento da concentração de carotenoides totais com o aumento da irradiação das amostras por UV.²⁹

Bertagnolli e colaboradores (2007) estudaram o potencial da irradiação UV para o aumento da concentração de *trans*-resveratrol em casca de uva.³⁰ Este polifenol apresenta atividade anti-inflamatória e anticoagulante e, por isso, auxilia na proteção contra a aterosclerose e doenças coronarianas.^{31,32} Segundo os autores do trabalho, as cascas das uvas irradiadas apresentaram maior concentração de *trans*-resveratrol.

Coutinho e colaboradores (2003) avaliaram a influência e a eficiência da radiação UV-C no controle de podridões do pêssego cultivar Jade. Devido à rápida desidratação, perda da firmeza da polpa e presença de fungos que causam podridões na pós-colheita do pêssego, os pesquisadores estudaram o uso da radiação UV como possibilidade para conservação do fruto. Verificou-se que a aplicação de luz UV por 30 min controla em 100% as podridões de pêssegos cultivar Jade, após 4 e 8 dias de armazenamento. Em relação à firmeza da polpa após irradiação, valores menores foram obtidos quando comparados com a amostra não irradiada, entre 4 e 8 dias de armazenamento.³³

Armas e colaboradores (2004) avaliaram a eficácia da radiação UV na redução dos níveis de micro-organismos superficiais, presentes em amostras de carne suína fatiada e embalada devido ao manuseio incorreto do produto, que são comercializadas na cidade de Pelotas, Rio Grande do Sul. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que a exposição durante 15 min foi eficiente para descontaminação superficial de lombos de porco embalados. Outro efeito positivo foi a redução em 90% de bactérias mesófilas aeróbias nas superfícies dos filmes de polietileno de baixa densidade após irradiação a 137 μ W cm⁻² através de lâmpada bactericida de 15 W e 254 nm.³⁴

Bartnicki e colaboradores (2010) propuseram um novo tratamento, utilizando a radiação UV, para controle de conídios (esporo assexuado existente em fungos) associados à água de lavagem das maçãs. Os tratamentos tradicionais sugerem a utilização de produtos com formulações contendo compostos orgânicos e inorgânicos liberadores de cloro ativo para o controle dos conídios. Todavia, este tratamento com cloro, embora seja eficiente, acarreta corrosão do maquinário e geração de resíduos. Os resultados do trabalho indicaram que a irradiação foi eficiente no controle dos conídios (*C. perennans*) presentes na epiderme das maçãs, obtendo-se um controle de 94 a 98% em relação às amostras não irradiadas.³⁵

Enfim, conforme visto nos trabalhos mencionados acima, o controle microbiológico de alimentos através da irradiação UV, que atua como germicida se aplicada com intensidade e tempo suficiente, é uma tecnologia cada vez mais utilizada por ser segura, econômica e não gerar subprodutos que alteram o sabor, coloração e odor dos alimentos.

Derivatização fotoquímica através da irradiação por UV

O preparo da amostra é uma das primeiras etapas requeridas para a obtenção das substâncias de interesse em uma forma adequada para análise. Alguns dos métodos tradicionais empregados para esta finalidade, como a digestão úmida e a extração líquido-líquido, demandam a utilização de grandes quantidades de solventes para extração dos analitos e redução das interferências da matriz. Estes

métodos apresentam diversas desvantagens, como o alto custo devido ao grande consumo de solventes, alto risco de contaminação e possibilidade de perda do analito.

O uso da irradiação por UV é uma alternativa simples e limpa para o preparo de muitas amostras. A derivatização fotoquímica é utilizada para converter os analitos de interesse em substâncias ou espécies químicas que possam apresentar uma resposta analítica mais eficiente para a técnica instrumental adotada. O procedimento também pode ser efetivo para converter as substâncias que compõem a matriz em outras com menor sinal analítico ou diferente comportamento; deste modo, o efeito dos interferentes é reduzido ou eliminado e torna-se possível a determinação das substâncias de interesse.

Com o objetivo de permitir a determinação seletiva de camptotecina (CPT) em formulações farmacêuticas de irinotecana (CPT-11) ou de topotecana (TPT), utilizadas como quimioterápicos no tratamento contra o câncer, Marques e colaboradores (2010) propuseram a aplicação de um tratamento fotoquímico através do qual foi possível eliminar completamente as interferências no sinal do CPT e, nas condições otimizadas (meio fortemente básico e exposição das soluções à radiação UV durante 30 min), o método permitiu a determinação de CPT em misturas contendo até 50 vezes mais TPT ou contendo até 10 vezes mais CPT-11. O limite de detecção (LD) foi de 10^{-10} mol L⁻¹.¹⁶

Pacheco e colaboradores (2008) aplicaram a irradiação UV para derivatização fotoquímica do ciclofenil, um fármaco utilizado no tratamento contra os sintomas da menopausa. Foi observado que a intensidade de sinal fluorescente do ciclofenil é significativamente elevada após a irradiação UV, além do ajuste de pH e da proporção dos solventes na solução. Após a otimização do método, limite de quantificação de $3,7 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ foi alcançado.¹⁷

Liu e colaboradores (2010) propuseram o desenvolvimento de um método espectrométrico de fluorescência atômica para determinação de ultratraços de níquel sem a necessidade de etapas prévias de pré-concentração.¹⁸ A introdução da amostra em espectrometria atômica baseia-se na formação de um aerossol líquido, por meio de nebulizadores pneumáticos. Entretanto, uma quantidade significativa da solução introduzida não é transformada em aerossol útil. A alternativa usualmente adotada é a conversão do analito de interesse em uma espécie química mais volátil. Para a determinação de níquel, por exemplo, é necessária a conversão do metal em níquel tetracarbonilo (Ni(CO)₄), que pode ser mais facilmente vaporizado.³⁶ A metodologia proposta por Liu e colaboradores consistiu na geração de vapor fotoquímico através do tratamento da amostra com formaldeído e irradiação UV. A radiação UV promove a decomposição do formaldeído, gerando CO, que prontamente reage com o níquel em solução e produz Ni(CO)₄. O maior sinal analítico foi obtido em 120 s de exposição à radiação UV e limite de detecção de 10 ng L⁻¹ foi alcançado.

Gil e colaboradores (2007) propuseram a combinação do PAO UV/H₂O₂ e da irradiação ultrassônica como alternativa para determinação de tiomersal, uma substância organomercurial muito utilizada para a conservação de produtos farmacêuticos, como cosméticos, vacinas e preparações oftálmicas, por espectrometria de absorção atômica em amostras comerciais de colírio.¹⁴ No final do século passado, sugeriu-se que esta substância (tiomersal) poderia estar relacionada ao desenvolvimento de doenças comportamentais em crianças, entretanto evidências atuais refutam essa observação.^{37,38}

A espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio é o método mais utilizado para a determinação de ultratraços de mercúrio, porém é necessária uma etapa prévia para a degradação do organomercurio a Hg(II), na qual usualmente são empregados ácidos fortes e agentes oxidantes em altas temperaturas. A geração de vapor frio, por sua vez, requer a utilização de agentes redutores, como NaBH₄ e SnCl₂, para a conversão do Hg(II) em Hg(0).³⁹ No

procedimento usado, os autores utilizaram ácido fórmico (0,9 mol L⁻¹) e tratamento ultrassônico. O ultrassom provoca a decomposição do ácido fórmico, produzindo gases e radicais redutores, que induzem a formação do vapor frio. Os parâmetros otimizados do método proposto indicaram que a adição de 100 µL de H₂O₂ a uma solução 0,5 % de colírio e a exposição à radiação UV por um período de 5 a 15 minutos, seguida pelo tratamento ultrassônico, proporcionaram o maior valor de absorvância para a amostra. Das 8 amostras comerciais de colírio estudadas, apenas 2 apresentaram concentração de tiomersal inferior ao limite de detecção do método (0,04 µg mL⁻¹), resultado condizente com as informações concedidas pelos produtores, que indicavam a ausência de tiomersal na formulação. As outras amostras apresentaram uma variação de $0,30 \pm 0,02$ µg mL⁻¹ até 110 ± 4 µg mL⁻¹.¹⁴

Woldemichael e colaboradores (2012) propuseram uma metodologia fotoquímica para determinação voltamétrica de urânio em amostras de água provenientes do rio Warnow (Rostock, Alemanha).¹⁹ Os autores basearam seu trabalho no desenvolvimento de um procedimento foto-oxidativo alternativo, utilizando a radiação UV-A proveniente da radiação solar para a digestão das amostras. As amostras foram discriminadas em três diferentes categorias: sem qualquer tipo de tratamento; após irradiação em reator fotoquímico comercial (lâmpada ultravioleta, 30 W, 254 nm); e após submeter à radiação UV-A solar. As amostras irradiadas foram submetidas ao procedimento por seis ou doze horas em recipientes de politereftalato de etileno (PET) transparentes à radiação UV-A ou em recipientes de quartzo, no caso do tratamento em reator fotoquímico.

Os testes de recuperação em nível de fortificação de 1,00 µg L⁻¹ mostraram que a amostra que não foi submetida aos tratamentos fotoquímicos não apresentou qualquer sinal analítico na técnica adotada. As amostras irradiadas por radiação solar e em fotorreator apresentaram, respectivamente, recuperações de 93 e 94 %, após 6 h, e 94 e 95 %, após 12 h de tratamento. Com os resultados obtidos, foi possível concluir que a aplicação de radiação UV proveniente da radiação solar pode ser um excelente método verde alternativo para pré-tratamento de amostras em locais ou situações em que a utilização de reatores fotoquímicos não é a opção mais vantajosa, uma vez que o procedimento é simples, eficiente e apresenta custo operacional bastante reduzido.

Diversos trabalhos comprovaram que a irradiação ultravioleta é um método muito promissor para digestão de amostras e derivatização fotoquímica com o objetivo de pré-tratamento para a determinação analítica. Além de ser um método verde, também apresenta baixo custo, já que os fotorreatores apenas necessitam de lâmpadas de ultravioleta para funcionarem e sua manutenção é muito simples. Os recursos destinados a pesquisas científicas nem sempre são abundantes, então procedimentos menos dispendiosos sempre devem ser considerados no planejamento de um projeto de pesquisa.

Funcionamento de diferentes reatores fotoquímicos

Reatores fotoquímicos são utilizados em muitos trabalhos devido às vantagens citadas anteriormente. A seguir é descrito o funcionamento de fotorreatores utilizados por diferentes pesquisadores em seus trabalhos e, na sequência, a construção do equipamento realizado pelo grupo de pesquisa, autores deste artigo.

Kammradt e colaboradores (2004) estudaram o potencial do processo oxidativo UV/H₂O₂ na degradação de corantes vermelho e amarelo em efluentes de tinturarias industriais.²⁰ Para isso, os pesquisadores utilizaram três diferentes reatores fotoquímicos:

- Reator compacto Umex UV-EL®, com 12 mL de capacidade, e ativado por micro-ondas, 750 W. Neste reator, estimou-se o tempo de reação de três minutos utilizando 10 mL de efluente. Ao final do estudo preliminar, observou-se que utilizando concentrações de H₂O₂

entre 3330 e 9990 mg L⁻¹ obteve-se maior redução de descoloração do efluente vermelho. Porém, para o efluente amarelo, concentrações mais elevadas na faixa entre 6660 e 16650 mg L⁻¹ conduziram a melhores resultados.

- Reator fotoquímico convencional com 180 mL de capacidade, sistema de refrigeração com água, agitação magnética e lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W imersa no meio reacional, com proteção por bulbo de quartzo. Neste caso, análises espectrofotométricas foram realizadas para observar a redução das cores. Durante os primeiros minutos da reação ocorreu descoloração do efluente vermelho. Já para a descoloração do efluente amarelo foi necessário um intervalo de tempo maior que 10 min.

- Aparelho integrável de irradiação de luz ultravioleta UMEX UV – LAB @ NS, com capacidade de 950 mL, irradiador de formato espiral, radiação de comprimento de onda de até 254 nm, lâmpada com 150 W, sistemas de refrigeração e agitação. Os resultados alcançados no reator cilíndrico foram inferiores em eficiência quando comparados com os reatores anteriores, uma vez que a descoloração do efluente vermelho ocorreu somente após 20 min de reação. Para o efluente amarelo, mais de 40 min de reação foram necessários para notar redução na coloração.

Morais e colaboradores (2005) avaliaram, dentre outros métodos de pré-tratamento de amostras, a utilização de processos oxidativos avançados para tratamento de chorume de aterro sanitário.²¹ Para isso, os pesquisadores trabalharam com um reator convencional de bancada, com 120 mL de capacidade, equipado com refrigeração a água, agitação magnética e sistema de oxidação, lâmpada de vapor de mercúrio de 125 W imersa na solução por meio de um bulbo de quartzo. Neste reator foram realizados estudos de degradação em amostras de chorume (pH natural e 2000 e 2200 mg L⁻¹ de H₂O₂) para análise do potencial do tratamento UV/H₂O₂. A partir do estudo de degradação prolongada por 180 min, observou-se a remoção na ordem de 70% de quantidade de grupamentos fenólicos. Outro parâmetro que diminuiu foi o teor de carbono orgânico dissolvido (COD); as determinações demonstraram reduções entre 60 e 77% para 30 min e entre 81 e 89% para 60 min de tratamento.

Stülp e colaboradores (2008) analisaram a degradação fotoquímica do pesticida Malation (organofosforado para controle de formigas, lagartos e pulgões), utilizando um reator de fotodegradação que consistia em uma caixa de dimensões 50 x 40 x 20 cm, lâmpada de mercúrio (125 W), célula de quartzo e filamento de lâmpada de vapor de Hg – OSRAM de 125 W.²² Soluções com 100 mg mL⁻¹ do pesticida foram analisadas eletroquimicamente antes e após 30 min de irradiação por UV. Foi constatado que ocorre degradação do pesticida, visto que houve elevação de correntes de 1,80 para 2,43 mA cm⁻² após irradiação UV, indicando redução da concentração.

Silva e colaboradores (2008) avaliaram o processo fotoquímico para degradação do corante vermelho bordeaux. Para isso foi construído um reator para degradação fotoquímica formado por uma célula de acrílico de 6 L e dimensões 350 mm x 160 mm x 160 mm, tubo de quartzo (no interior colocou-se filamento de uma lâmpada), bomba de recirculação submersa SARLOBETTER (vazão de 90 L h⁻¹) e lâmpada de vapor de mercúrio de 250 W (Osram HQL).²³ As soluções com corante foram irradiadas por 5 horas e, em seguida, analisadas por espectrofotometria UV-visível. Os resultados obtidos a partir do espectro de absorvância indicaram que o processo foi eficiente, pois se constatou a redução da absorvância durante a degradação, verificando-se a redução de 99% da coloração da solução com corante.

PROCEDIMENTO PARA MONTAGEM DA CÂMARA DE UV COM MATERIAL ALTERNATIVO

No contexto descrito neste trabalho, um reator fotoquímico foi

construído no Laboratório de Química Analítica Fundamental e Aplicada (LaQAFA) da Universidade Federal Fluminense. Este reator pode ser utilizado como alternativa para pré-tratamento de amostras, visando evitar o consumo de agentes químicos e também a produção de resíduos poluentes por meio da aplicação da radiação UV. Duas fotografias mostrando o reator e os detalhes do seu interior estão nas Figuras 3A e 3B, respectivamente.

Para a montagem deste reator fotoquímico utilizou-se material alternativo já sucateado ou de baixo custo, de forma que o gasto total não ultrapassou o valor de US\$ 100. A principal despesa consistiu na aquisição de um conjunto de seis lâmpadas de vapor de mercúrio de 6 W (lâmpadas de esterilização) que foram distribuídas dentro da estrutura metálica de um forno elétrico (240 x 175 x 130 mm – aproximadamente 5,5 L) inutilizado (Figura 3A(1) e 3A(2)). As lâmpadas de mercúrio utilizadas são comercialmente disponíveis para esterilização bacteriológica e apresentam emissão mais intensa em 253 nm e também na faixa entre 296-313 nm. As resistências do forno elétrico que estavam defeituosas foram retiradas, assim como outros materiais que não seriam úteis para a montagem, tais como o potenciômetro que acionava o forno, o fio da alimentação elétrica e algumas ferragens.

Após a retirada do material que não era de interesse, foram feitos furos no fundo para fixar suportes para manter a estrutura do forno na posição vertical, ou seja, com a abertura da porta na parte superior. Esses suportes foram feitos com dois pedaços de uma barra de alumínio, do tipo que é usada para trilhos de cortina de decoração (Figura 3A(3)). Além disso, foram feitos furos nas paredes da estrutura do forno para fixar as presilhas usadas para segurar as lâmpadas (Figura 3B(4)).

Para a alimentação das seis lâmpadas foram utilizados 3 reatores eletrônicos do tipo 2 x 9 W, sendo cada um conectado a um par de lâmpadas. Os reatores foram acomodados dentro da caixa metálica de uma fonte de alimentação de computador já inutilizada. Além da caixa da fonte, foram aproveitados também os cabos de saída de energia da fonte, para fazer a conexão com as lâmpadas na estrutura do forno; o conector para cabo de força; e a chave seletora de voltagem, de forma que o equipamento pudesse ser bivolt (Figura 3A(5)).

Por fim, foram feitas vedações da câmara para que não houvesse vazamentos de radiação UV para o meio externo. A tampa de vidro do forno foi reforçada com mais uma placa de vidro com um filme. As frestas menores encontradas na estrutura foram tapadas com papel

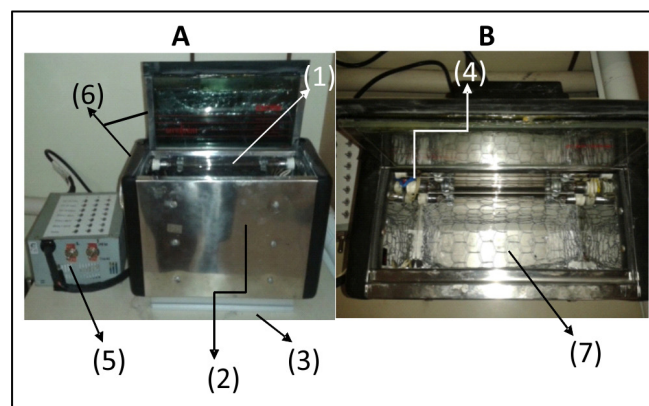


Figura 3. Reator fotoquímico construído no LAQAFA (UFF), utilizando carcaça de um forno elétrico, sendo (A) visão frontal da câmara de UV; (B) visão interna da câmara de UV, onde: (1) 6 lâmpadas de vapor de mercúrio dispostas paralelamente; (2) estrutura metálica do forno elétrico inutilizado; (3) barras de alumínio; (4) presilhas para sustentação das lâmpadas; (5) caixa da fonte; (6) vedação com tiras de borracha rígidas; (7) estante para tubos em estrutura de tela de arame

alumínio e as frestas maiores, que ficavam à mostra nas paredes laterais ao fechar a tampa de vidro, foram vedadas fixando-se duas tiras grossas de borracha rígida, do tipo usado em proteção de portas de carro (Figura 3A(6)).

Uma estrutura de tela de arame semelhante a uma estante para tubos foi construída para que as amostras fossem introduzidas na câmara. Esta é uma escolha bastante versátil, pois as aberturas das malhas da tela podem ser modificadas para acomodar tubos de diâmetros diferentes, eliminando assim a necessidade de trocar o suporte utilizado (Figura 3B(7)).

Um esquema do circuito elétrico elaborado para o funcionamento do reator fotoquímico é mostrado na Figura 4. Este circuito foi montado de forma que as seis lâmpadas de vapor de mercúrio fossem distribuídas em três pares, os quais podem ser acionados por interruptores (chaves) diferentes e independentes (S1, S2 e S3), conectados a seus respectivos reatores (X1, X2 e X3), possibilitando obter diferentes potências de radiação dentro forno.

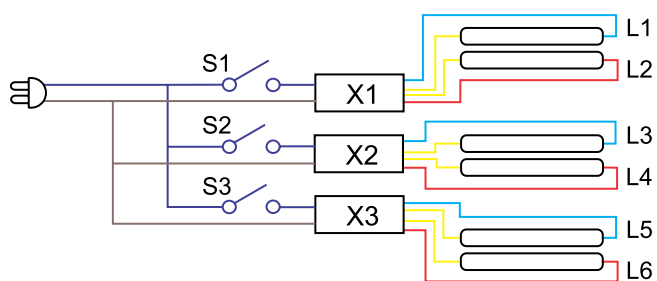


Figura 4. Esquema do circuito elétrico montado para o funcionamento do reator fotoquímico, onde S1, S2 e S3 são as chaves; X1, X2 e X3 os respectivos reatores e L1 a L6 são as lâmpadas de vapor de mercúrio (6 W cada)

Utilização da câmara de UV montada neste trabalho no pré-tratamento de amostras complexas

No Laboratório de Química Analítica Fundamental e Aplicada (LaQFA) da Universidade Federal Fluminense, o leite é uma matriz de grande interesse e, portanto, é alvo de muitas pesquisas. No entanto, a complexidade desta matriz é um problema em todas as técnicas analíticas. Na espectrofluorimetria, por exemplo, é um desafio fazer qualquer determinação de contaminante no leite. Isto acontece porque o soro do leite (obtido após processos de *clean up* mais utilizados e mencionados na literatura) contém cerca de 20% do total das proteínas do leite (distribuídos entre beta-lactoglobulina (BLG), alfa-lactoalbumina (ALA), albumina do soro bovino (BSA), imunoglobulinas (Ig's) e glico-macropéptídeos (GMP)),⁴¹ de forma que esta matriz certamente terá uma determinada intensidade de sinal fluorescente que poderá interferir no sinal dos analitos. Esta fluorescência no soro do leite é decorrente do triptofano presente nas proteínas, o qual possui o grupo $-NH_2$ que é um substituinte que doa elétrons para o sistema, induzindo um aumento do coeficiente de absorção molar e amplificando a fluorescência.⁴²

Por isso, pensando em minimizar ou eliminar o sinal fluorescente de amostras de leite bovino UHT integral de diversas marcas comercializadas na cidade do Rio de Janeiro e em Niterói, com o intuito de poder detectar possíveis contaminantes, foi utilizada a câmara de UV montada neste trabalho para irradiação das amostras.

Primeiramente, 50 μ L de ácido acético glacial foram adicionados a 10 mL de leite bovino UHT integral. A mistura foi submetida a 10 min de centrifugação a 6000 rpm e o sobrenadante (soro do leite) obtido teve seu pH ajustado para 12 com NaOH 5 mol L⁻¹. Este soro do leite em pH 12 foi irradiado por 30 min na câmara de UV (utilizando as seis lâmpadas de vapor de mercúrio de 6 W),

de forma que grande parte das proteínas do soro do leite que ainda estavam solúveis se tornaram insolúveis pela ação da irradiação UV. Após esta precipitação pela ação da irradiação UV, foi realizada nova centrifugação e o sobrenadante medido em espectrômetro de luminescência da VARIAN, Cary Eclipse, utilizando banda espectral de passagem de 10 nm, velocidade de varredura de 1500 nm mm⁻¹ e cubetas de quartzo (caminho óptico de 1 cm). Vale ressaltar que a escolha do pH 12 é proveniente de um estudo da influência do pH no sinal fluorescente de amostras de soro de leite obtidas por precipitação ácida conforme descrito acima, seguida do ajuste ao pH desejado com NaOH 5 mol L⁻¹ (Figura 5).

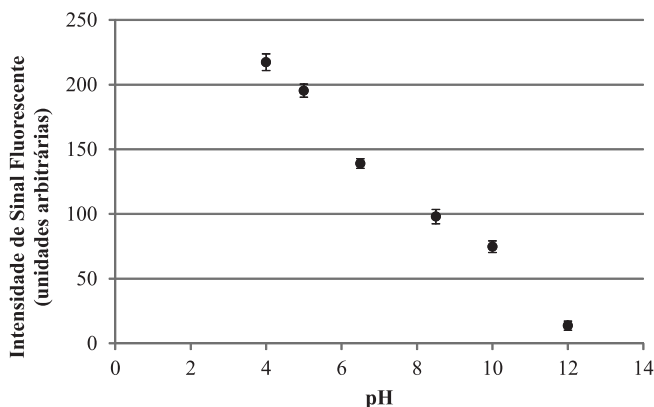


Figura 5. Estudo do efeito do pH no sinal fluorescente de amostras de soro de leite UHT integral obtidas após precipitação ácida de leite bovino seguida de ajuste do pH com NaOH 5 mol L⁻¹ e 30 min de irradiação UV. Medições realizadas em 360 nm

Assim, o estudo individual das características fluorescentes do soro do leite em diferentes meios indicou que, em soluções fortemente alcalinas submetidas a 30 min de irradiação por UV, o soro do leite tem a eliminação total do sinal nos comprimentos de onda de excitação (λ_{exc}) e emissão (λ_{em}) de 280 nm e 360 nm, respectivamente. Comparando-se com as soluções de soro não irradiadas, a redução do sinal fluorescente foi cerca de 99% quando comparadas às mesmas soluções não irradiadas (Figura 6).

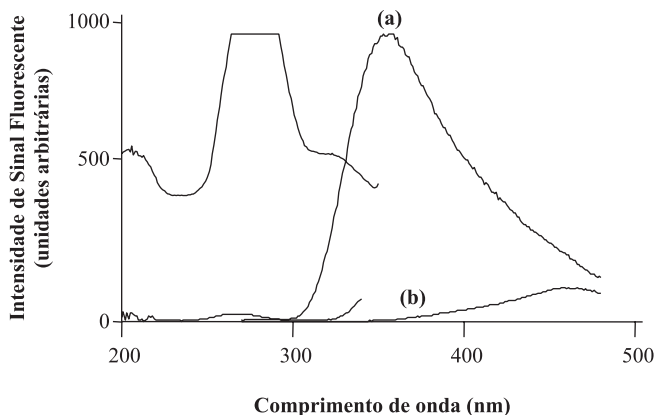


Figura 6. Espectros de excitação e emissão fluorescentes do soro do leite obtido após precipitação ácida de leite bovino UHT integral, com pH ajustado para 12 com NaOH 5 mol L⁻¹ (a) antes e (b) após 30 min de tratamento fotoquímico com UV

Enfim, o uso da câmara de UV montada neste trabalho mostrou-se útil no tratamento de uma amostra complexa (como é o caso do leite), indicando potencial para o desenvolvimento de metodologia analítica simples e seletiva baseada na espectrofluorimetria e na irradiação por

UV, para a determinação de possíveis contaminantes no leite e que não sejam sensíveis à irradiação UV nas condições estabelecidas.

CONCLUSÃO

Os métodos clássicos para pré-tratamento de amostras ainda são os mais utilizados em laboratórios de pesquisa científica ao redor do mundo. Entretanto, a conscientização acerca da preservação ambiental e o amadurecimento do conceito da Química Verde na última década levaram ao desenvolvimento de metodologias alternativas que visam à redução do consumo de produtos químicos e da geração de rejeitos tóxicos. As novas gerações de pesquisadores priorizam a adoção desses métodos, quando estes se mostram suficientemente eficientes para a finalidade proposta.

A irradiação por UV representa um dos principais métodos empregados com este objetivo. O uso de fotorreatores em escala laboratorial é uma maneira fácil e eficaz para o tratamento foto-oxidativo de amostras. Além disso, a sua construção é simples e a sua manutenção requer, normalmente, apenas a troca das lâmpadas de UV, que apresentam baixo custo e são facilmente encontradas no mercado.

REFERÊNCIAS

1. <http://www.unicamp.br/~chibeni/textosdidaticos/fisquantica.pdf>, acessada em Setembro 2013.
2. Cavalcante, M. A.; Tavorolo, C. R. C.; *Cad. Cat. Ens. Fís.* **2001**, *18*, 298.
3. Ball, D. W. *Spectroscopy* **2007**, *3*, 14.
4. <http://chemkeys.com/br/2001/09/18/conceitos-fundamentais-em-espectroscopia>, acessada em Setembro 2013.
5. <http://www.segurancaetrabalho.com.br/download/rad-uv-seelig.pdf>, acessada em Setembro 2013.
6. <http://satelite.cptec.inpe.br/uv/#/imgSig.jsp>, acessada em Setembro 2013.
7. Arruda, M. A. Z.; Santelli, R. E.; *Quim. Nova* **1997**, *20*, 638.
8. Tundo, P.; Anastas, P.; Black, D.; Breen, J.; Collins, T.; Memoli, S.; Miyamoto, J.; Polyakoff, M.; Tumas, W.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1207.
9. Buldini, P. L.; Ricci, L.; Sharma, J. L.; *J. Chromatogr. A* **2002**, *975*, 47.
10. Keen, O. L.; Baik, S.; Linden, K. G.; Aga, D. S.; Love, N. G.; *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 6222.
11. Guimarães, J. R.; Farah, C. R. T.; Maniero, M. G.; Fadini, P. S.; *J. Environ. Manag.* **2012**, *107*, 96.
12. Nagel-Hassemer, M. E.; Coral, L. A.; Lapolli, F. R.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 900.
13. Barrera, M.; Mehrvar, M.; Gilbride, K. A.; McCarthy, L. H.; Laursen, A. E.; Bostan, V.; Pushchak, R.; *Chem. Eng. Res. Des.* **2012**, *90*, 1335.
14. Gil, S.; Lavilla, I.; Bendicho, C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, *22*, 569.
15. Freire, R. S.; Pelegrini, R.; Kubota, L. T.; Durán, N.; *Quim. Nova* **2000**, *4*, 23.
16. Marques, F. F. C.; Cunha, A. L. M. C.; Aucélio, R. Q.; *Talanta* **2010**, *83*, 256.
17. Pacheco, W. F.; Batalha, J. L.; Oliveira, C. C.; Aucélio, R. Q.; *Talanta* **2008**, *74*, 1442.
18. Liu, L.; Deng, H.; Wu, L.; Zheng, C.; Hou, X.; *Talanta* **2010**, *80*, 1239.
19. Woldemichael, G.; Tulu, T.; Flechsig, G. U.; *Microchim. Acta* **2012**, *179*, 99.
20. Kammradt, B. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2004.
21. Morais, L. J.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2005.
22. Stülp S.; Silva C. P.; Marmitt S.; *Revista Liberato* **2008**, *9*, 7.
23. Silva, P. C.; Marmitt, S.; Haetinger, C.; Stülp, S.; *Eng. Sanit. Ambient.* **2008**, *13*, 73.
24. Kim, T. H.; Kim, S. D.; Kim, H. Y.; Lim, S. J.; Lee, M.; Yu, S.; *J. Hazardous Materials* **2012**, *227*, 237.
25. Vogna, D.; Marotta, R.; Andreozzi, R.; Napolitano, A.; d'Ischia, M.; *Chemosphere* **2004**, *54*, 497.
26. Xue, W.; Wu, C.; Xiao, K.; Huang, X.; Zhou, H.; Tsuno, H. Tanaka, H.; *Water Res.* **2010**, *44*, 5999.
27. Aguiar, A. M. S.; Fernandes Neto, M. L.; Brito, L. L. A.; Reis, A. A.; Machado, P. M. R.; Soares, A. F. S.; Vieira, M. B. M.; Libânio, M.; *Eng. Sanit. Amb.* **2002**, *7*, 37.
28. http://www.alimentosebebidas.com.br/artigos/2012/014_ed04_uv/index.htm, acessada em Setembro 2013.
29. Campos, J. A.; Vieites, L. R.; *Revista Eletrônica de Agronomia* **2009**, *16*, 20.
30. Bertagnolli, M. M. S.; Rossato, B. S.; Silva, L. V.; Cervo, T.; Sautter, K. C.; Hecktheuer, H. L.; Penna, G. N.; *Rev. Bras. Cienc. Farm.* **2007**, *43*, 71.
31. Arichi, H.; Kimura, Y.; Okuda, H.; Baba, K.; Kozawa, M.; Arichi, S.; *Chem. Pharm. Bull.* **1982**, *30*, 1766.
32. Kimura, Y.; Ohminami, H.; Okuda, H.; Baba, K.; Kozawa, M.; Arichi, S.; *Planta Med.* **1983**, *49*, 51.
33. Coutinho, F. E.; Junior, S. L. J.; Haerter, A. J.; Nachtigall, R. G.; Cantillano, F. F. R.; *Ciência Rural* **2003**, *33*, 663.
34. Armas, R. D.; Bernardi, E.; Faes, A. D. R.; Ribeiro, G. A.; *Resumos do XIII Congresso de Iniciação Científica e VI Encontro de Pós Graduação (ENPOS)*, Pelotas, Brasil, 2004.
35. Bartnicki, A. V.; Valdebenito-Sanhueza, M. R.; Amarante, T. V. C.; Castro, S. A. L.; Rizzatti, R. M.; Souza, V. A. J.; *Pesq. Agropec. Bras.* **2010**, *45*, 124.
36. Takase, I.; Pereira, H. B.; Luna, A. S.; Grinberg, P.; Campos, R. C.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 1132.
37. Kelso, J. M.; Greenhawt, M. J.; Li, J. T.; *J. Allergy Clin. Immunol.* **2012**, *130*, 25.
38. Mrozek-Budzyn, D.; Majewska, R.; Kieltyka, A.; Augustyniak, M.; *Neurotoxicol. Teratol.* **2012**, *34*, 592.
39. Guilhen, S. N.; Pires, M. A. F.; Dantas, E. S. K.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 1285.
40. Marques, F. F. C.; *Tese de Doutorado*, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil, 2009.
41. Kinsella, J. E.; Whitehead, D. M.; *Adv. Food Nutr. Res.* **1989**, *33*, 343.
42. Schulman, S. G.; *Molecular Luminescence Spectroscopy – Methods and Applications – Part I*, John Wiley & Sons: New York, 1975.