

**SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO ESPECTROFOTOMÉTRICO PARA MONITORAR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO EM PROCESSO DE FOTODEGRADAÇÃO POR REAÇÃO FOTO-FENTON****Mirela C. Oliveira, Raquel F. Pupo Nogueira, José A. Gomes Neto**

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, UNESP, CP 355, 14801-970 Araraquara - SP

**Wilson F. Jardim, Jarbas J. R. Rohwedder**

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, UNICAMP, CP 6154, 13081-970 Campinas - SP

Recebido em 10/3/00; aceito em 7/8/00

FLOW INJECTION SPECTROPHOTOMETRIC SYSTEM FOR HYDROGEN PEROXIDE MONITORING IN PHOTO-FENTON DEGRADATION PROCESSES. A flow injection spectrophotometric system was projected for monitoring hydrogen peroxide during photodegradation of organic contaminants in photo-Fenton processes ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ). Sample is injected manually in a carrier stream and then receives by confluence a  $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{VO}_3$  solution in  $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  medium. The product formed shows absorption at 446 nm which is recorded as a peak with height proportional to  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration. The performance of the proposed system was evaluated by monitoring the consumption of  $\text{H}_2\text{O}_2$  during the photodegradation of dichloroacetic acid solution by foto-Fenton reaction.

Keywords: hydrogen peroxide; flow injection analysis; foto-Fenton.

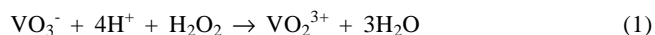
**INTRODUÇÃO**

A reação foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) tem atraído grande interesse no tratamento de efluentes devido ao seu alto poder oxidante que, gerando radicais hidroxila, é capaz de oxidar uma grande variedade de compostos orgânicos<sup>1,2</sup>. A concentração residual de peróxido de hidrogênio é um parâmetro crucial no processo de fotodegradação de contaminantes por reação foto-Fenton, visto que uma vez consumido, a reação não prossegue, sendo necessária a sua reposição. Um método simples e rápido para monitorar  $\text{H}_2\text{O}_2$  em linha é de extrema importância, pois permite otimizar a eficiência da fotodegradação. A reação entre  $\text{H}_2\text{O}_2$  e V(V) em meio ácido<sup>3</sup> vem de encontro a esta necessidade.

A espectrofotometria UV-VIS é a técnica analítica mais empregada nos laboratórios de rotina em função de seu baixo custo relativo, da facilidade de operação, da sensibilidade atingida, etc. O acoplamento desta técnica a sistemas de injeção em fluxo (FIA) tem se mostrado versátil em função da seletividade e sensibilidade atingidas, da facilidade de operar etapas de separação e/ou pré-concentração em condições altamente repetitivas e do gerenciamento de soluções não-equilibradas: a detecção, etapas de separação, dispersão, tempos de residência da amostra, adição de reagentes, etc<sup>4</sup>. Vários componentes dos analisadores em fluxo tais como amostradores<sup>5</sup>, filtros<sup>6</sup>, reatores<sup>7</sup>, pontos de adição de reagentes<sup>8</sup>, colunas de troca-iônica<sup>9</sup>, detectores óticos<sup>10</sup> e eletroquímicos<sup>11</sup>, podem ser deslocados de sua posição original até outra previamente selecionada do percurso analítico mediante comutação<sup>12</sup>. Estas opções de automação proporcionam a utilização de diversas metodologias analíticas, que estão em número cada vez maior na literatura. O monitoramento em linha de espécies químicas em processos industriais é outra potencialidade apresentada pelos sistemas FIA<sup>13</sup>.

A determinação espectrofotométrica automatizada de peróxido de hidrogênio ainda não foi estudada. Como a eficiência da fotodegradação envolvendo a reação foto-Fenton depende da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o desenvolvimento de um procedimento automatizado para monitorar  $\text{H}_2\text{O}_2$  em linha é relevante.

O método proposto baseia-se na reação entre o íon vanadato e peróxido de hidrogênio em meio ácido (eq. 1), levando a uma coloração vermelha, devido à formação do cátion peroxovanádio (V):



Íons Fe(III) e oxalato em meio ácido (pH ~2,7) formam diversos complexos de diferentes estequiometrias que absorvem luz na região do UV-visível, de 250 a 580 nm. A irradiação de ferrioxalato de potássio na presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , resulta na formação do reagente de Fenton para a fotodegradação de contaminantes orgânicos. Este reagente é especialmente interessante no caso de utilização da luz solar como fonte de irradiação, pois absorve aproximadamente 18% da radiação solar. Algumas vantagens do processo foto-Fenton utilizando ferrioxalato de potássio com relação a outros processos de tratamento são o baixo custo e pronta disponibilidade comercial do oxidante, baixo investimento capital e devido às suas características espectrais, a possibilidade de utilizar a energia solar incidente, reduzindo a zero os custos com energia e consequentemente tornando-se mais atraente para aplicação industrial<sup>2</sup>.

A influência dos principais parâmetros na fotodegradação de organoclorados mediada por ferrioxalato de potássio foi recentemente estudada, onde foi observado que adições múltiplas de peróxido de hidrogênio ao meio reacional resultam em maior eficiência de fotodegradação destes compostos<sup>14</sup>.

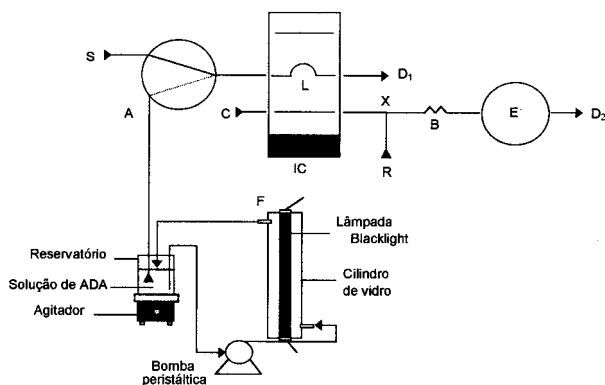
Neste trabalho propõe-se um sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para o monitoramento de peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-Fenton. Como aplicação, realizou-se a fotodegradação de ácido dicloroacético (ADA) em reator anular de fluxo ascendente.

**PARTE EXPERIMENTAL****Materiais**

O sistema de injeção em fluxo compreendeu uma bomba peristáltica Ismatec Modelo IPC-8, equipada com tubos de bombeamento de Tygon<sup>®</sup> com diferentes diâmetros internos, um espectrofotômetro Femto Modelo 482 equipado com uma célula de fluxo em "U" com caminho ótico de 1 cm e volume interno de aproximadamente 180  $\mu\text{L}$ , um registrador KIPP & Zonen Modelo BD111, um banho termostático Tecnal Modelo 184, um injetor-comutador manual feito em acrílico, uma válvula solenóide Cole Parmer Modelo 98300-62, tubos de PTFE de 0,8 mm de diâmetro interno para construção da alça de

amostragem, bobina de reação e de homogeneização, linhas de transmissão e confluência de acrílico.

O sistema de fotodegradação consistiu de um reator anular de fluxo ascendente de 280 mL, contendo uma lâmpada *blacklight* como fonte de irradiação, inserida em um tubo de vidro. Bomba peristáltica Ismatec modelo H 78003-00 foi utilizada para alimentação ascendente do reator. O sistema de injeção em fluxo e de fotodegradação são mostrados na Figura 1. Outros equipamentos e vidrarias utilizados foram os de uso rotineiro em laboratórios de química analítica. Todas as medidas foram conduzidas a  $25 \pm 0,1$  °C.



**Figura 1.** Diagrama de fluxos e reator fotocatalítico. S: soluções analíticas ( $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ ); A: amostra do reator ( $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ ); R: reagente ( $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ ); C: transportador de amostra ( $4,8 \text{ mL min}^{-1}$ ); L: alça de amostragem ( $150 \mu\text{L}$ ); B: bobina de reação (100 cm); D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>: coleta de resíduos para posterior tratamento; x: ponto de confluência; IC: injetor-comutador; E: espectrofotômetro (446 nm); Área hachureada: posição seguinte do injetor-comutador. F: reator fotocatalítico.

A fotodegradação de ADA foi avaliada pela diminuição da concentração de carbono orgânico total, utilizando um analisador de carbono (Shimadzu 5000A) e pela geração de íons cloreto, por potenciometria direta utilizando pH-metro Cole Parmer modelo 59003-35, eletrodo sensível a íons cloreto (Radelkis CI-0711P) e eletrodo Ag/AgCl de dupla junção como referência (Analion R 684).

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água destilada e desionizada (Milli-Q,  $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ).

As soluções analíticas contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  –  $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) foram preparadas em água por diluição apropriada do reagente  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% (v/v) (Merck).

Solução de vanadato de amônio (R) foi preparada dissolvendo-se 1,17 g  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  em 5,56 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $9 \text{ mol L}^{-1}$  e completando-se o volume até 100 mL com água.

A amostra, solução aquosa  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ADA, foi preparada a partir do ácido concentrado e o pH ajustado para 2,5 com ácido sulfúrico. Volumes apropriados de solução estoque  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  de ferrioxalato e de solução 30% (v/v) de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foram adicionados a 700 mL de solução de ácido dicloroacético sob agitação magnética de modo a resultar em concentração  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$   $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  e  $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ , que foi imediatamente bombeada para o reator. O peróxido de hidrogênio começou então a ser monitorado.

## Métodos

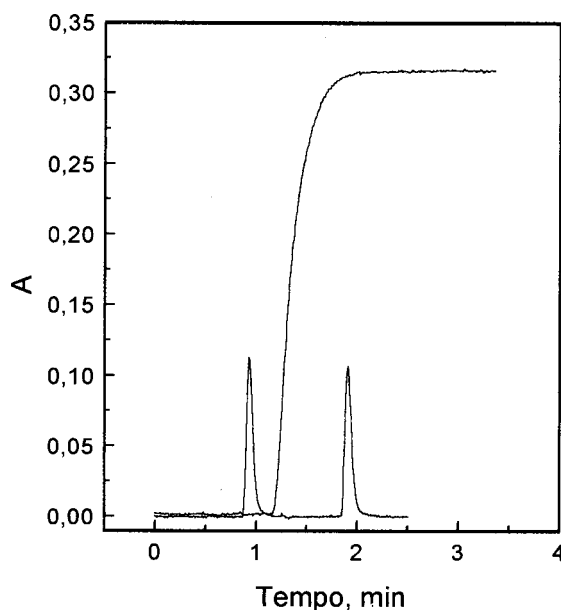
O diagrama de fluxos do sistema utilizado está representado na Figura 1. Na posição especificada desta figura, a válvula solenóide V permite a passagem de solução analítica em direção à alça de amostragem L e o excesso de solução é descartado via D<sub>1</sub>. Mediante o acionamento do injetor-comutador IC, a alíquota selecionada por L é injetada no fluxo transportador C. A zona do analito recebe por confluência o reagente R. O

produto colorido é formado em B e sua passagem pela célula de fluxo resulta em uma absorvância transiente (446 nm), que é registrada na forma de pico com altura proporcional à concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Em seguida, o injetor é comutado para a posição inicial, restaurando o ciclo. Quando a válvula solenóide é acionada, o percurso da solução analítica fica interrompido, mas o da solução do reator é liberado. A amostra é então selecionada pela alça L e processada de modo análogo às soluções analíticas.

A influência do tempo de reação foi investigada variando-se a vazão do sistema de  $0,5$  a  $4,8 \text{ mL min}^{-1}$ . O comprimento de onda foi variado de 416 a 460 nm. O volume de amostra injetado foi estudado variando-se o comprimento da alça de amostragem de 10 a 30 cm. A influência da temperatura foi investigada no intervalo de 25 a 50 °C. A influência da concentração do ácido dicloroacético ( $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  –  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) na fotodegradação foi também estudada, mantendo-se fixas as concentrações de ferrioxalato de potássio e peróxido de hidrogênio em  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As vazões do fluido transportador C e do reagente R do sistema de fluxos foram projetadas de tal modo a proporcionar uma dispersão limitada, em função da sensibilidade requerida. Na Figura 2 estão representados registros de sinais transientes e de estado estacionário para fins de cálculo da dispersão referente a uma alça de amostragem de 30 cm. Com as vazões de C e R fixadas em 4,8 e  $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ , respectivamente, o coeficiente de dispersão foi 2,9. Estas vazões foram então selecionadas como compromisso entre sensibilidade, frequência de determinação, tempo de limpeza e estabilidade da linha base.



**Figura 2.** Avaliação da dispersão do sistema FIA. Os sinais transientes correspondem à injeção de uma solução analítica contendo  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$ . O sinal a volume infinito foi obtido após a substituição do fluido transportador pela solução analítica.

Para a seleção do comprimento de onda de máxima absorção, inicialmente uma solução contendo  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi utilizada como amostra (A), água como fluido transportador (C) e uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de metavanadato de amônio em  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como reagente (R). No intervalo de comprimento de onda estudado (416 - 460 nm), o máximo de absorção ocorreu em 446 nm, o qual foi utilizado nos estudos posteriores.

Com relação à influência do tempo de reação, quando a velocidade de rotação da bomba peristáltica foi variada de 10 a 100 (100 corresponde à vazão de  $C = 4,8 \text{ mL min}^{-1}$ ), houve redução da altura dos picos de aproximadamente 20%. Como não se observou perda significativa da sensibilidade para maiores vazões, a velocidade de rotação da bomba peristáltica foi fixada em 100 nos estudos posteriores, visando uma maior velocidade analítica.

Com relação ao volume injetado de amostra, os sinais analíticos aumentaram com o aumento da alça de amostragem até 30 cm. Nesta situação, um coeficiente de dispersão igual a 2,9 (dispersão limitada) foi obtido. Apesar de alças maiores que 30 cm também promoverem aumento do sinal analítico, estas reduziriam a frequência de amostragem devido a um maior tempo de limpeza. Como compromisso entre sensibilidade e velocidade analítica, alça de 30 cm foi selecionada para os estudos posteriores.

A temperatura não foi um parâmetro crítico no desenvolvimento da reação, uma vez que quando foi variada de 25 a 50 °C, os sinais praticamente ficaram constantes. Entretanto, a linha base tornou-se mais instável, com ocorrência de bolhas na célula de fluxo. Devido à possibilidade de ocorrer aquecimento da amostra no interior do reator de fotodegradação, atingindo temperaturas de 30 a 50 °C, a bobina de reação B foi mantida a 25 °C. As variações de temperatura foram minimizadas e a estabilidade do sistema garantida.

A influência da concentração de vanadato de amônio foi investigada de 0,02 a 0,2 mol L<sup>-1</sup>, mantendo-se a concentração de ácido sulfúrico em 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Os sinais aumentaram com o aumento da concentração do reagente até 0,1 mol L<sup>-1</sup> em aproximadamente 20 %. Como a partir desta concentração os sinais praticamente permaneceram constantes, esta foi a concentração selecionada para o reagente R. A estabilidade deste reagente foi testada utilizando-se uma solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> por um período de 180 dias consecutivos sendo que as alturas dos sinais registrados para uma solução  $8,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$  permaneceram inalterados neste período.

A influência da concentração do ácido dicloroacético na reação indicadora também foi avaliada. Os estudos revelaram não haver interferência deste ácido na determinação de peróxido de hidrogênio no intervalo de concentrações de 0,1 a  $0,7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , com decréscimo de 10% em concentrações acima deste valor.

O registro dos sinais transientes referentes as soluções analíticas ( $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  –  $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) forneceram boas correlações entre altura dos picos e concentração, resultando em um coeficiente de correlação  $r^2 = 0,9996$  e equação da curva  $H = 0,052 + 1,424 [\text{H}_2\text{O}_2]$ , com um limite de detecção de  $55 \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Após o dimensionamento do sistema de fluxos, seu desempenho foi avaliado monitorando-se o consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  durante fotodegradação de uma solução  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ácido dicloroacético no reator descrito contendo inicialmente  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de ferrioxalato de potássio e  $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Após 30 minutos, a concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi reduzida para  $1,50 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 3), o que corresponde a 75% de decomposição. No final deste período, foi observada fotodegradação de 73% de carbono orgânico total e geração de  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto, o que corresponde a 50% de descloração do ácido dicloroacético.

Para uma taxa de amostragem de 150 determinações por hora, o consumo de reagentes foi de aproximadamente 10 mg  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  e 150  $\mu\text{L}$  de amostra por determinação. A frequência de medida pode ser aumentada, uma vez que o tempo de limpeza do sistema depende do volume injetado. O desvio padrão relativo foi de

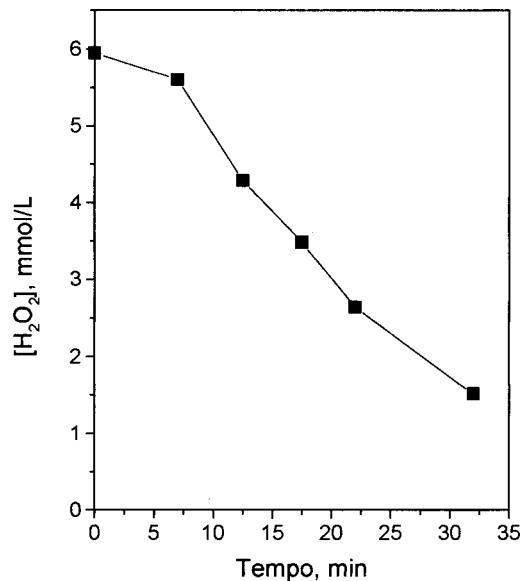


Figura 3. Consumo de peróxido de hidrogênio durante fotodegradação de ácido dicloroacético. Concentrações iniciais: ferrioxalato de potássio:  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$ :  $6,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ; ADA:  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

4% ( $n = 12$ ) para amostras contendo  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{O}_2$ . O sistema não apresentou efeitos de memória mensuráveis durante períodos de trabalho contínuo de 3 horas.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Processos 97/05108-0 e 98/15646-1) o apoio financeiro concedido.

#### REFERÊNCIAS

- Fenton, H. J. H.; *J. Chem. Soc.* **1894**, 65, 899.
- Safarzadeh-Amiri, A.; Bolton, J. R.; Cater, S. R.; *Wat. Res.* **1997**, 31, 787.
- Marczenko, Z., *Separation and spectrophotometric determination of elements*; Wiley & Sons: New York, 1986, p. 631.
- Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Flow Injection Analysis*; John Wiley & Sons, New York, 1988.
- Reis, B. F.; Jacinto, A. O.; Mortatti, J.; Krug, F. J.; Zagatto, E. A. G.; Bergamin Filho, H.; Pessenda, L. C. R.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, 123, 221.
- Fatibello Filho, O.; Nóbrega, J. A.; Santos, A. J. M. G.; *Talanta* **1994**, 41, 731.
- Calatayud, J. M.; Garcia Mateo, J. V.; *Chem. Anal.* **1993**, 38, 1.
- Bergamin Filho, H.; Zagatto, E. A. G.; Krug, F. J., Reis, B. F.; *Anal. Chim. Acta* **1978**, 101, 17.
- Gomes Neto, J. A.; Bergamin Filho, H.; Sartini, R. P.; Zagatto, E.A.G.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, 306, 343.
- Zagatto, E. A. G.; Bergamin Filho, H.; Brienza, S. M. B.; Arruda, M. A. Z.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, 261, 59.
- Gomes Neto, J. A.; Nogueira, A. R. A.; Bergamin Filho, H.; Zagatto, E. A. G.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, 285, 293.
- Krug, F. J.; Bergamin Filho, H.; Zagatto, E. A. G.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, 179, 103.
- Wada, H.; Yamada, H.; Yuchi, A.; *J. Flow Injection Anal.* **1993**, 10, 114.
- Nogueira, R. F. P.; Guimarães, J. R.; *Wat. Res.* **2000**, 34, 895.