

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA
CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

RENATO CECONI LEONE MOREIRA

**SÍNTESE DO COMPLEXO $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$ E APLICAÇÃO EM
ENSAIO DE ACTINOMETRIA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

APUCARANA
2016

RENATO CECONI LEONE MOREIRA

**SÍNTESE DO COMPLEXO $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$ E APLICAÇÃO EM
ENSAIO DE ACTINOMETRIA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado ao Curso Superior de Licenciatura em Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana, como requisito parcial para obtenção do título de licenciado.

Orientador: Prof. Me. Rafael Block Samulewski

Co-orientadora: Prof. Dra. Ana Maria F. Lima

APUCARANA
2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Me. Rafael Block Samulewski
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana
Orientador

Prof. Dr. Alesandro Bail
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana
Membro

Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Apucarana
Membro

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Licenciatura em Química.

“A beleza de ser um eterno aprendiz” (GONZAGA, L.)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Me. Rafael Block Samulewski pela amizade, oportunidade e confiança depositada em mim, assim como todo apoio e tempo para construção do conhecimento, fatores estes que foram de fundamental importância para a realização deste trabalho.

Á Prof. Dra. Ana Maria F. Lima por emprestar o reator UVC para os ensaios de degradação e por apostar e incentivar o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alesandro Bail por ter nos concedido o reagente 1,10-fenantrolina para darmos continuidade a esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Edmilson Canesin por ter nos concedido o reagente Acetato de Amônio para prosseguirmos com este trabalho.

Á Talitha Oliveira da pós-graduação de Engenharia Ambiental da UTFPR-LD pelo auxílio, discussão e atenção durante a utilização do aparelho espectrofotômetro.

Á UTFPR- AP por ter me concedido todo o material para este trabalho.

Aos amigos do laboratório de inorgânica pelo apoio científico, pela amizade e descontração, os quais facilitaram o trabalho e a convivência.

A toda minha família, pelo respeito, admiração, amor, e por sempre estar me apoiando e me motivando em todos os momentos.

Aos amigos que fiz durante esses anos que passei em Apucarana pelo companheirismo e cortesia.

Á todos que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

MOREIRA, Renato C. L. Síntese do Complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$ e Aplicação em Ensaio de Actinometria. 2016. 21 p. Trabalho de Conclusão de Curso II (Licenciatura em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2016.

O complexo ferrioxalato, $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$, é bastante utilizado como actinômetro no estudo de reações fotoquímicas, devido à sua elevada sensibilidade à luz, fácil manuseio e reprodutividade. A actinometria é um processo químico que permite medir a intensidade de radiação em uma ampla gama de valores da dose total de radiação. O presente trabalho apresenta a síntese e caracterização do complexo ferrioxalato através de técnicas espectroscópicas. Os ensaios de actinometria foram realizados em reator com quinze pontos de agitação (3 x 5) composto por quatro lâmpadas UV-C (100 nm a 280 nm) e com altura agitação/lâmpada de 40 cm. As análises de espectroscopia nas regiões do UV-Vis e Infravermelho mostraram que houve a formação do complexo como desejado. Através dos ensaios em actinometria de decomposição do complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$ foi possível construir um mapa de contorno de intensidade de luz incidente do reator UV-C que foi utilizado neste trabalho, mostrando certa assimetria da distribuição da intensidade de luz.

Palavras-chave: Complexo. Actinometria. Radiação. Luz incidente.

ABSTRACT

MOREIRA, Renato C. L. Synthesis of $K_3 [Fe (C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ Complex and Application Actinometry Test. 2016. 21 p. Completion of Course Work II (Chemistry Graduation), Federal Technological University of Paraná . Apucarana, 2016 .

The ferrioxalate complex $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, is typically used as an actinometer in the study of photochemical reactions, because their high light sensitivity, easy handling and reproducibility. The actinometry is a chemical process that measures the radiation level in a wide range of total radiation dose values. This work presents the synthesis and characterization of ferrioxalate complex through spectroscopy techniques. The actinometry experiments were performed in the UV-reactor with fifteen points of stirring (3 x 5) with four UV-C lamps (100 nm to 280 nm) and agitation/lamp 40 cm of distance. The UV-Vis and FTIR spectroscopic analysis showed the formation of the complex as desired. Through actinometry decomposition of the ferrioxalate complex was possible to construct an incident light intensity outline map of UV-reactor and display the asymmetric distribution of light intensity.

Key-words: Complex. Actinometry. Radiation. Incident Light.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplo de um composto de coordenação octaédrico	18
Figura 2 - Imagem do Reator UV-C.....	21
Figura 3 - Complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$	23
Figura 4 - Complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ degradado pela luz UV-C.....	24
Figura 5 - Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido oxálico (---) e complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (- -).....	25
Figura 6 - Espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ em diferentes concentrações.....	27
Figura 7 - Espectros de absorção na região do UV-Vis do complexo $[Fe^{2+}(phen)_3]^{2+}$	28
Figura 8 - Espectros de absorção na região do UV-Vis (Ênfase em 510 nm) do actinômetro $[Fe(phen)_3]^{2+}$ em diferentes intervalos de tempo (Amostra 1).....	29
Figura 9 - Linearidade em função do tempo no aumento da absorbância da banda em 510 nm do actinômetro $[Fe(phen)_3]^{2+}$ (Amostra 1).....	29
Figura 10 - Esboço do reator UV-C contendo todas as amostras que foram utilizadas.....	31
Figura 11 - Mapa de contorno colorido do reator UV-C.....	32

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho do complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$	26
TABELA 2 – Valores de absorvidade molar das bandas atribuídas para os complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$	27
TABELA 3 – Valores de absorvidade molar das bandas atribuídas para o ligante 1,10-fenantrolina e o íon Fe^{+2}	28
TABELA 4 – Comparativo entre os resultados encontrados nas determinadas amostras.....	31

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3 REFERÊNCIAL TEÓRICO	14
3.1 FOTOQUÍMICA.....	14
3.2 ACTINOMETRIA QUÍMICA.....	15
3.2.1 Actinometria do Ferrioxalato de Potássio.....	17
3.3. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO.....	19
4 METODOLOGIA	21
4.1. REAGENTES E SOLVENTES.....	21
4.2. MÉTODOS.....	21
4.2.1 Síntese do complexo tris-oxalatoferrato(III) de potássio trihidratado $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$	21
4.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	22
4.2.3 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis).....	22
4.3. Reator de Actinometria.....	22
4.3.1. Ensaio de Actinometria.....	23
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1. Síntese do Complexo.....	24
5.2. Espectroscopia na região do infravermelho do $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$	26
5.2.1 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis).....	27
5.3 Ensaio de Actinometria no Reator UV-C.....	30
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

De acordo com Braun (1991) um actinômetro é um sistema químico ou um dispositivo físico pelos quais os números de fótons em um feixe de luz incidente podem ser determinados integralmente ou por unidade de tempo. Em um actinômetro químico, a conversão fotoquímica está relacionada diretamente ao número de fótons absorvidos, porque a ação química da luz no meio resulta em uma mudança química reversível ou irreversível na destruição ou acúmulo de moléculas. A determinação da conversão para os produtos permite calcular o número total de fótons absorvidos pelo volume de gás ou líquido, ou pela superfície do sólido, sendo que esses podem ter qualquer forma geométrica.

Segundo Mota (2005) um actinômetro químico consiste em uma substância química foto-sensível (fluido, gás ou sólido) que sofre uma reação luz-induzida (a determinado comprimento de onda), de rendimento quântico conhecido. Os actinômetros mais usuais na faixa de comprimento de onda de até 436 nm são: oxalato de uranila e ferrioxalato de potássio.

Entretanto para Hatchard (1956), uma boa actinometria ocorre se este rendimento quântico for tanto quanto possível, independente do comprimento de onda de excitação, da temperatura, da concentração, das impurezas e do oxigênio. Além disso, o número de moléculas reagidas devem ser determinadas com um método analítico conveniente e rápido.

Na maioria das vezes quando se fala em actinometria química fala-se do complexo de ferrioxalato de potássio, o qual é um sólido de cor verde claro, que pode ser preparado por métodos simples de reprodução ou por se tratar de uma síntese simples. Segundo Hatchard (1956) esse método é considerado a actinometria mais confiável e prática para UV-Vis até 510 nm, pois o íon férrico forma complexos estáveis com fenantrolina. A fotossensibilidade do ferrioxalato é conhecida por um longo tempo e têm sido amplamente utilizada como actinômetro químico.

A utilização de complexos de ferro no processo de tratamento de águas residuais com radiação UV incidida a partir de reatores fotoquímicos têm sido considerada vantajosa, pois contribui para o aumento da eficiência da absorção da luz, estendendo a banda de absorção para a região do visível, além de permitir que as reações aconteçam em uma faixa mais ampla de pH e a radiação UV tem comprovada eficiência na inativação de uma grande variedade de microrganismos, com baixas doses e conseqüentemente baixo custo operacional (MOTA, 2005).

A intensidade de radiação ultravioleta está relacionada com a quantidade de energia recebida por uma unidade de área. Sua determinação só é possível através de radiômetros ou actinômetros. A precisão da medida feita com radiômetros está associada à sensibilidade do equipamento aos comprimentos de onda de interesse e ao número de medições realizadas em diferentes pontos do reator. Normalmente o reator utilizado para a degradação de compostos é o reator UV-C que é um aparelho revestido por uma caixa de zinco, contendo em seu interior lâmpadas UV-C e um agitador magnético. O campo de intensidade dentro do reator pode ser bastante variável, pois é necessário que todos os pontos do reator recebam a mesma intensidade de radiação, caso não recebam, irá tornar difícil a determinação da intensidade média relativa ao volume de líquido no reator (AGUIAR, 2000).

Desta forma, para esta determinação, utilizam-se substâncias actinométricas que sofrem reações fotoquímicas de decomposição em comprimentos de onda específicos, sendo que através disso será possível determinar o rendimento quântico do reator e verificar se o próprio pode ser usado para futuros ensaios de degradação de efluentes. (OLIVEIRA, 1993).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar o complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$ e aplicar em ensaio de actinometria.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar o complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$ a partir de $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2.6H_2O$ com $H_2C_2O_4.2H_2O$ na presença de $K_2C_2O_4.H_2O$.
- Caracterizar o complexo por espectrofotometria na região do UV-Visível e Infravermelho.
- Determinar a uniformidade da distribuição da intensidade de luz do Reator UV-C através de ensaios de actinometria de decomposição do complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$.

3 REFERÊNCIAL TEÓRICO

3.1. FOTOQUÍMICA

Desde o seu início, o campo da fotoquímica sempre foi muito mais amplo do que o mero estudo das reações químicas provocadas pela luz. A fotoquímica abrange todos os aspectos da química e física de estados eletronicamente excitados da matéria, até a eventual desativação de volta ao estado fundamental (o estado da matéria não excitado eletronicamente). Na realidade, a fotoquímica engloba estudos de processos de criação do estado excitado, como a excitação por luz ou outra radiação eletromagnética ou ionizante apropriada e a quimiexcitação ou criação de estados excitados por intermédio de reações químicas altamente exotérmicas. Ela estuda a dinâmica de relaxação e da redistribuição da energia de excitação entre estados excitados da molécula imediatamente após a excitação, está relacionada também com os diversos processos de luminescência através dos quais os estados excitados decaem ao estado fundamental com a emissão de um fóton, tais como a fluorescência e fosforescência, a quimiluminescência, a radioluminescência e a eletroluminescência (NEUMANN, 2002).

Segundo Turro (1991) a fluorescência ocorre quando um elétron de uma molécula, um átomo ou nanoestrutura retorna ao seu estado fundamental ao emitir um fóton de luz (energia na forma de luz) depois de ser excitado para um estado quântico mais elevado por algum tipo de energia. Já a fosforescência para Lakowicz (2009), está relacionada com a capacidade que uma espécie química tem de emitir luz, mesmo no escuro, devido a sua estrutura eletrônica especial que favorecem seus elétrons absorverem radiação e passam a irradiar luz visível ou radiação de maiores comprimentos de onda. O tempo para re-emissão da radiação é maior que o tempo usualmente levado por transições eletrônicas devido a essas transições estarem associadas com transições de estado de energia "proibidos" pela mecânica quântica.

Para Ferreira (2002) a quimiluminescência, termo genérico utilizado para produção de luz, é a energia que provém de reações químicas. Quando estas reações químicas exotérmicas liberam energia transformam-se em energia luminosa. Já a eletroluminescência é a energia necessária aos átomos para a irradiação de luz pode ser transmitida quando há descargas nos gases. O campo elétrico transfere aos elétrons uma grande quantidade de energia cinética e os elétrons rápidos sofrem choques não elásticos com os átomos.

O processo denominado como radioluminescência ocorre quando a radiação de alta energia interage com a rede cristalina, ocorre a excitação dos átomos e moléculas e há a formação de um grande número de pares elétron-buraco. Esses elétrons e buracos migram pelo material havendo duas possibilidades: recombinação e a energia ser transferida para íons luminescentes ou serem armadilhados em defeitos pontuais da rede. No primeiro acontecimento, os íons luminescentes que foram promovidos para um estado excitado retornam ao estado fundamental emitindo luz visível. (NOVAIS, 2010)

O estudo da fotoquímica também está associado a todos os processos que inativam o estado excitado através da conversão da sua energia diretamente em calor (conhecidos como transições não radiativas), ela relaciona os mecanismos de transferência da energia de excitação de uma molécula doadora para uma molécula aceptora e finalmente das transformações químicas sofridas pelo estado excitado que resultam na formação de novas espécies químicas. As transformações químicas típicas de estados excitados incluem a fragmentação homo- ou heterolítica da molécula, com a produção de intermediários reativos (radicais livres, carbenos, cátions), rearranjos estruturais da molécula, reações bimoleculares como substituição ou dimerização e reações de óxido-redução (NEUMANN, 2002).

3.2 ACTINOMETRIA QUÍMICA

Segundo Kuhn (2004), a actinometria química, nos diz que a conversão fotoquímica está diretamente relacionada ao número de fótons que são absorvidos durante uma reação química, pois a ação química da luz resulta em uma mudança química reversível ou irreversível no momento de destruição ou acúmulo de moléculas durante a ocorrência de reações químicas.

A actinometria química, tradicionalmente tem sido empregada por volta de muitos anos, aproximadamente 70 anos na fotoquímica como um simples e preciso método para medição da radiação (ZIMMERMAN, 1965).

Devido ao atual progresso no desenvolvimento de detectores de radiação, semicondutores e equipamentos eletrônicos com uma leitura direta, rápida e precisa, esse processo tem se tornado cada vez mais popular entre fotoquímicos para a medição de radiação. Estes dispositivos são muitas vezes preferidos para a actinometria, devido terem um desempenho fácil, rápido e preciso para geometria simples (ZIMMERMAN, 1965).

Entretanto, estas excelentes propriedades são inerentes em apenas um pequeno número de radiômetros eletricamente calibrados que estão disponíveis em alguns laboratórios altamente equipados (ZIMMERMAN, 1965).

De acordo com Johns (1968), radiômetros eletricamente calibrados são Termópilas especiais ou radiômetros pizoelétricos podem ser calibrados de uma maneira que não há a necessidade de padrão, sendo que a maioria dos detectores físicos, como as Termópilas, Joulômetros, pizoelétricos ou fotodiodos são apenas padrões secundários.

Para haver uma boa qualidade de actinometria, um actinômetro químico deve apresentar alguns requisitos, que estão citados abaixo:

Primeiramente o sistema fotoquímico deve ser simples e bem estudado. A fotorreação deve ser reprodutível sob condições experimentais bem definidas. Os rendimentos quânticos devem ser conhecidos com precisão, para um grande número de comprimentos de onda. Os componentes químicos devem ser termicamente estáveis para não haver complicações devido a reações escuras. Os métodos analíticos devem ser simples e a análise espectrofotométrica ser direta. O sistema deve exigir grande sensibilidade e por fim o material actinométrico deve ser fácil de sintetizar e de purificar, de preferência deve ser comercialmente disponível e a eliminação dos resíduos deve ser simples (FISCHER, 1967).

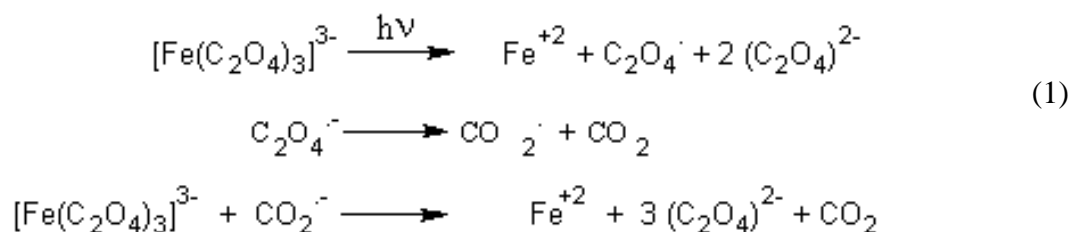
É importante mencionar que a actinometria cobre apenas comprimentos de onda até a faixa de 795 nm, sendo que este método é o procedimento padrão para a medição de radiação. Normalmente fotoquímicos utilizam equipamentos físicos para a medição de radiação onde precisam de padrões para uma repentina recalibração dos seus detectores, onde actinômetros químicos são a primeira escolha para este procedimento. Para detectores com resposta que não dependem do comprimento de onda como Termópilas e Joulômetros, a calibração por actinometria é particularmente fácil, sendo que a calibração é feita em um único comprimento de onda (JOHNS, 1968).

Há alguns erros potenciais em actinometria química como o índice de refração em que a discussão será limitada ao caso de irradiação com um comprimento de onda específico (monocromático). Neste caso, o actinômetro químico produz o poder radiante de entrar na célula da amostra, uma vez que o actinômetro químico produz um fluxo de fótons, onde esse fluxo penetra na célula da amostra em um dado comprimento de onda. No caso de irradiação com mais de um comprimento de onda específico (policromática), a conversão do fluxo de fótons necessita de energia radiante, do domínio dos rendimentos quânticos e das absorvâncias do actinômetro químico na faixa de comprimento de onda desejado (JOHNS, 1968).

Outro erro está relacionado com a temperatura, porque a temperatura pode influenciar um sistema actinométrico através da dependência da temperatura do rendimento quântico e também do grau de absorção, onde alguns actinômetros químicos são projetados para a absorção incompleta da luz actínica, que seria aquela luz que provoca uma ação química devido a incidência de radiação. Esta disposição é particularmente vantajosa para o caso de elevado fluxo de fótons, uma vez que o volume irradiado pode ser grande, evitando assim, problemas de falta de homogeneidade durante uma fotorreação (JOHNS, 1968).

3.2.1 Actinometria do Ferrioxalato de Potássio

É considerada a actinometria mais confiável e prática para UV-Vis até 510 nm, na qual foi proposta pela primeira vez por Hatchard & Park no ano de 1956. Sob a excitação de luz, o ferrioxalato de potássio decompõe-se de acordo com a fotólise mostrado nas seguintes equações:



A quantidade de íons ferrosos formados durante um período de irradiação é monitorada por conversão para o complexo corado de tris – 1,10 fenantrolinaferroII contendo uma absorvidade molar próximo a $11100 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em um comprimento de onda máximo de 510 nm. Os íons férricos originais não são apreciavelmente complexado por fenantrolina e o complexo não absorve a 510 nm.

Os mols de íons ferrosos formado no volume irradiado são dadas pela equação abaixo:

$$\text{mols Fe}^{+2} = \frac{V_1 \times V_2 \times \Delta A (510\text{nm})}{10^3 \times V_3 \times l \times \epsilon (510\text{nm})} \tag{2}$$

em que V_1 é o volume irradiado, V_2 é o alíquota da solução irradiada feita para a determinação dos íons ferrosos, V_3 é o volume final depois da complexação com fenantrolina

(todos em L), l é o comprimento da trajetória óptica da célula irradiada, Δ_A (510 nm) a diferença na absorvância óptica entre a solução irradiada e que tomadas no escuro, ϵ (510 nm) é a do complexo de $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$.

Assim, a intensidade da luz incidente absorvida pela solução irradiada por unidade de tempo ($Nh\nu / t$) são os seguintes:

$$Nh\nu/t = \frac{\text{mols de Fe}^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F} \quad (3)$$

onde Φ_λ é o rendimento quântico de produção de íons ferrosos no comprimento de onda de irradiação, t é o tempo de irradiação, e F é a fração média de luz absorvida pela solução de ferrioxalato.

Segundo NEUMANN, 2003, a fração de luz absorvida (F) pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$F = F_0(1 - 10^{-\epsilon[C]l}) \quad (5)$$

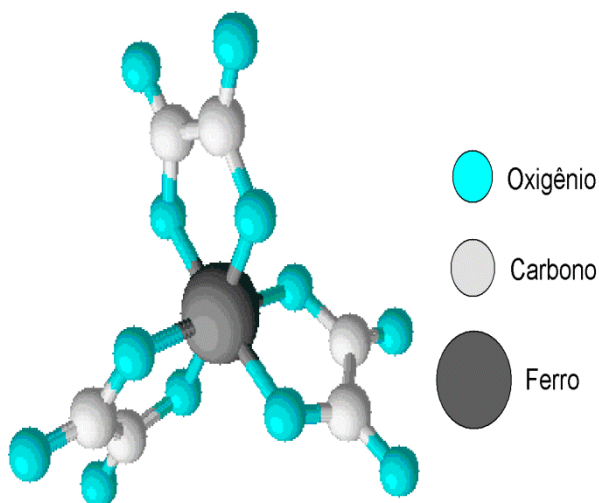
onde ϵ é o coeficiente de extinção molar do cromóforo no comprimento de onda de irradiação, $[C]$ é a concentração da espécie absorvente, l é o caminho óptico e F_0 , a fração de luz incidente.

Um grande número de variações do procedimento básico de Hatchard & Park (1956) tem sido proposto. A solução de ferrioxalato pode ser preparada imediatamente antes da mistura de irradiação de sulfato férrico e oxalato de potássio (MUROV, 1993), na presença de luz vermelha, porém é preferível utilizar o ferrioxalato sólido (NICODEM, 1977), cuja preparação é muito fácil e deve ser seguido por recristalização.

3.3. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

A Química de Coordenação especializa-se no estudo dos compostos de coordenação ou complexos (Figura 1), onde o termo representa um átomo metálico (ácido de Lewis) coordenado a um conjunto de ligantes (bases de Lewis). Neste caso, estabelece-se uma relação ácido-base de Lewis, denominada de ligação coordenada. A formação de complexos é comum com metais de transição, os quais possuem orbitais atômicos livres, disponíveis para “acolher” os elétrons dos ligantes (FARIAS, 2009). A Figura 1 representa um complexo de coordenação octaédrico, como exemplo o $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$.

Figura 1 - Exemplo de um composto de coordenação octaédrico.
Fonte: Autoria própria.



Os ligantes são os íons e moléculas que se coordenam ao centro metálico e são capazes de doar um par de elétrons. Estes podem ser monodentados ou polidentados. Os ligantes monodentados possuem um único átomo doador de elétrons (H_2O , Cl^-), já os polidentados formam mais de uma ligação covalente com o metal ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), doando mais do que um par de elétrons. O número de átomos de ligantes coordenados ao centro metálico é denominado número de coordenação e depende da natureza do metal (ATKINS, 2010).

Os compostos de coordenação apresentam uma vasta aplicação na medicina, como exemplo a aplicação de quimioterápicos (cisplatina e carboplatina) (THOMPSON, 2006). Em indústrias petroquímicas compostos contendo metais são usados como catalisadores na busca de produtos com maior especificidade nos processos de craqueamento (ATKINS, 2010). Em tratamentos com águas residuais muito se utiliza compostos de coordenação em ensaios de actinometria.

Dentre as propriedades normalmente apresentadas por complexos metálicos tendo o íon oxalato como ligante, a que apresenta maior destaque é a fotosensibilidade destes compostos, estando entre os complexos metálicos que apresentam maior sensibilidade a luz. A fotoquímica deste ligante já é conhecida desde 1910 quando foram iniciados os estudos das propriedades fotoquímicas dos complexos do tipo $[M(C_2O_4)_3]^{-3}$, sendo o complexo de ferro o mais conhecido e aplicado atualmente. O complexo ferrioxalato, $[Fe(C_2O_4)_3]^{-3}$, é bastante utilizado como actinômetro no estudo de reações fotoquímicas, devido à sua elevada sensibilidade à luz, fácil manuseio e reprodutividade (CALATAYUD, 2000).

4 METODOLOGIA

4.1. REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes utilizados foram: H_2SO_4 98% (Alphatec), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ P.A. (Dinâmica), $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ P.A. (Cinética), $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ P.A. (Synth), H_2O_2 30% - 270 vol. (Cinética), Etanol Absoluto (Cinética), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Synth), o-fenantrolina 1,10 (Synth) e $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{NH}_4$ (Dinâmica).

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Síntese do complexo tris-oxalatoferrato(III) de potássio trihidratado - $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Primeiramente, foram dissolvidos 3 g ($7,65 \cdot 10^{-3}$ mols) de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 10 mL de solução de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} dispostos em um erlenmeyer de 125 mL. Em seguida foram adicionados à solução resultante 1,5 g (0,012 mols) de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ previamente dissolvidos em 16 mL de água. A solução final foi aquecida até ebulição e o sólido amarelo obtido lavado com água e acetona respectivamente. Nessa primeira etapa foi obtido o complexo $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Após isolar o sólido, todos os procedimentos seguintes foram realizados sem a presença de luz, uma vez que, mesmo os complexos intermediários, são sensíveis a radiação UV. Assim, as vidrarias foram protegidas com folhas de papel alumínio.

Na segunda etapa da síntese, 0,75 g ($4,169 \cdot 10^{-3}$ mols) do complexo amarelo $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (isolado na etapa anterior) foram adicionados em um erlenmeyer de 20 mL contendo 1,25 g ($6,784 \cdot 10^{-3}$ mols) de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ previamente dissolvidos em 8 mL de água. A solução resultante foi aquecida até 40 °C. Após a solubilização, foram adicionadas lentamente algumas gotas de H_2O_2 30% m/m. Após o fim da reação, a suspensão formada foi aquecida até ebulição e, em seguida, foi adicionada gota-a-gota, uma solução previamente preparada de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10 % m/m até que a dissolução do precipitado fosse completa. Após breve resfriamento, foi adicionado 7,5 mL de etanol e a solução foi resfriada em banho de gelo por alguns minutos até a formação de precipitado verde. O sólido formado foi lavado

com etanol e seco em dessecador. Tendo uma massa final de complexo de aproximadamente 0,55g ($1,12 \cdot 10^{-3}$ mols), logo obtendo um rendimento de reação de 73,4%.

4.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho

As análises foram realizadas no espectrômetro Agilent, modelo Cary 60, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} , utilizando KBr como meio dispersante.

4.2.3. Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-Vis)

Os espectros eletrônicos das soluções aquosas foram obtidos utilizando o espectrômetro VARIAN Cary 100 de feixe duplo, na região de 190 a 900 nm.

4.3. Reator de Actinometria

Os ensaios de actinometria foram realizados em reator com quinze pontos de agitação (3 x 5) composto por quatro lâmpadas UV-C Phillips (100 nm a 280 nm) e com altura agitação/lâmpada de 40 cm.

Figura 2 – Imagem do Reator UVC
Fonte: Autoria própria.



4.3.1. Ensaios de Actinometria

Para os ensaios de actinometria, todas as soluções foram preparadas em frascos âmbar para que não ocorresse degradação oriunda de radiação UV de outras fontes que não fossem provenientes do reator. Primeiramente foi preparado $150 \cdot 10^{-3} \text{L}$ de solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em água (73,6 g do complexo dissolvidos em água). (BRAUN et al., 1991).

Em seguida, preparou-se 1 L de solução aquosa complexante de 1,10-fenantrolina $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em solução tampão acetato de amônio/ácido acético $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Foram coletadas amostras de $2 \cdot 10^{-4} \text{ L}$ para cada ponto de agitação do reator. A primeira amostra foi coletada com as lâmpadas do reator desligadas. Após ligar o reator, foram coletadas amostras nos tempos de 10, 20 e 30 minutos, totalizando quatro amostras. Para cada ponto de agitação do reator (com total de quinze pontos) foram realizados os respectivos ensaios de degradação. Assim que coletadas, as amostras foram adicionadas em tubos de ensaio (revestidos com papel alumínio) contendo $20 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ da solução complexante e a solução final ficou sob repouso por 30 min. Após esse período, foi medida a absorbância em 510 nm do complexo formado tris(1,10-fenantrolina)ferro(II) - $([\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+})$.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese do Complexo

O complexo ferrioxalato $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ foi utilizado como actinômetro no trabalho, devido à sua elevada sensibilidade à luz, fácil manuseio e reprodutibilidade. Através da síntese descrita no item 4.2.1, e caracterização do complexo por espectroscopia na região do UV-Visível e Infravermelho, descritas nos itens 4.2.2 e 4.2.3 foi possível comparar os dados com os descritos em literatura para apurar a eficácia das técnicas de síntese e assim, estar utilizando o complexo preparado para os ensaios de actinometria do reator UV-C.

Devido às interferências que a luz pode causar no complexo, fazendo o íon Fe^{3+} reduzirem à Fe^{2+} , o complexo deve ser armazenado na ausência da luz, sendo assim, sua cor característica é verde alface (Figura 3), porém quando foram realizados os ensaios actinométricos, onde o complexo ficou exposto à radiação UV-C percebeu-se uma mudança de cor no complexo, tendo uma cor amarelada (Figura 4), indicando a redução do Ferro pela influência da radiação UV-C, reduzindo de Fe^{3+} para Fe^{2+} .

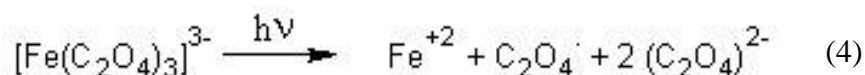
**Figura 3 – Complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$
Fonte: Autoria própria.**



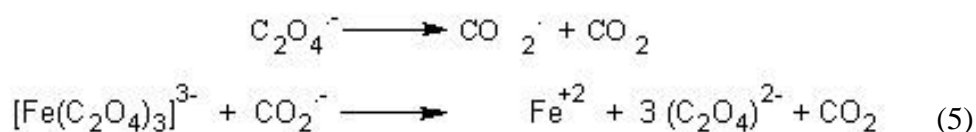
Figura 4 – Complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ degradado pela luz UV-C
Fonte: Autoria própria.



O complexo quando em contato com a radiação do reator UV-C, que consiste em comprimentos de onda no intervalo de 100 à 280 nm, gera um íon de Fe^{+2} , dois ânions oxalatos e um ânion oxalato radicalar, como mostrado na equação abaixo:



Logo, nesse intervalo de comprimento de onda, o ânion oxalato radicalar se decompõe a $CO_2^{\cdot-}$ e CO_2 . A fim de manter uma determinada estabilidade, esse $CO_2^{\cdot-}$ ataca o complexo de Fe^{+3} gerando novamente Fe^{2+} e $3C_2O_4^{2-}$, além de CO_2 ilustrado nas reações a seguir:

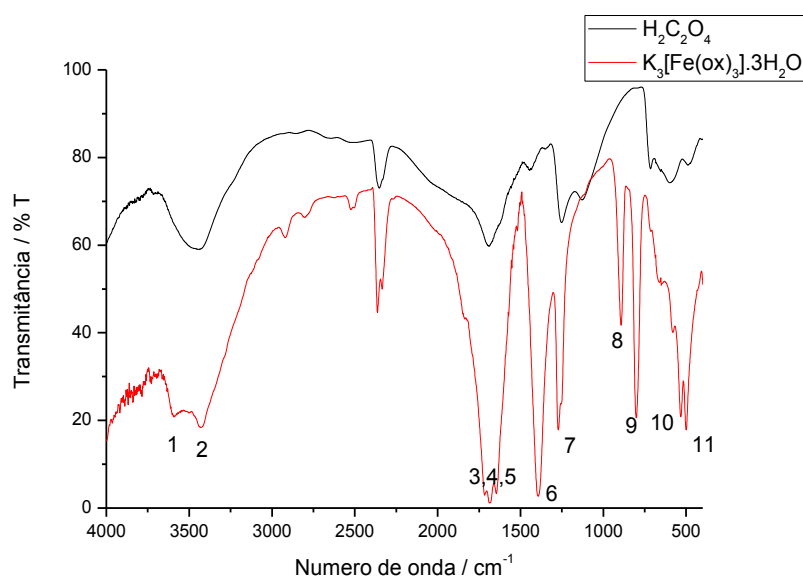


Devido a falta de absorção do composto $[Fe^{2+}(C_2O_4)_3]^{2-}$ na região do visível, utiliza-se o complexo com phen para poder determina-lo em 510 nm. Reage-se então ao complexo produzido, 1,10-fenantrolina, formando o complexo $[Fe(phen)_3]^{2+}$, o qual foi utilizado para fazer a leitura no espectro de absorção UV-Vis.

5.2 Espectroscopia na região do infravermelho do complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$

A figura 5 a seguir apresenta o espectro de absorção na região do infravermelho com complexo ferrioxalato em comparação com o ácido oxálico.

Figura 5 – Espectro de absorção na região do infravermelho do ácido oxálico (---) e complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$ (---).



Segundo PRASAD (2005), o complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$ apresenta uma banda intensa e levemente alargada entre $1600-1700\text{ cm}^{-1}$ característica dos estiramentos do grupo COO^- . Em comparação com o ácido oxálico, há um deslocamento dessa banda cerca de 70 cm^{-1} , primeiro indicativo da formação do complexo. Na região de maior frequência, é possível observar os estiramentos das ligações O-H das moléculas de água de hidratação (bandas 1 e 2), diferente do ácido oxálico que apresenta apenas uma banda alargada na mesma região. Também se observa bandas características de moléculas que são provavelmente de CO_2 na região de frequência de 2390 cm^{-1} à 2360 cm^{-1} , provenientes do solvente etanol utilizado em uma das etapas da síntese. Em todos os complexos descritos em literatura, há alteração nas duas bandas do ácido oxálico próximas a 1300 cm^{-1} quando o ligante oxalato coordena através dos dois átomos de oxigênio, há o deslocamento de frequência das bandas correspondentes aos estiramentos C-O e decréscimo na intensidade das deformações angulares O-C-O. Já em

530 cm^{-1} é possível observar o modo vibracional tesoura da molécula de água e, em 500 cm^{-1} , uma grande evidência de coordenação também é observada com o aparecimento da banda referente ao estiramento da ligação Fe-O. As bandas e respectivas atribuições podem ser visualizadas na Tabela 1.

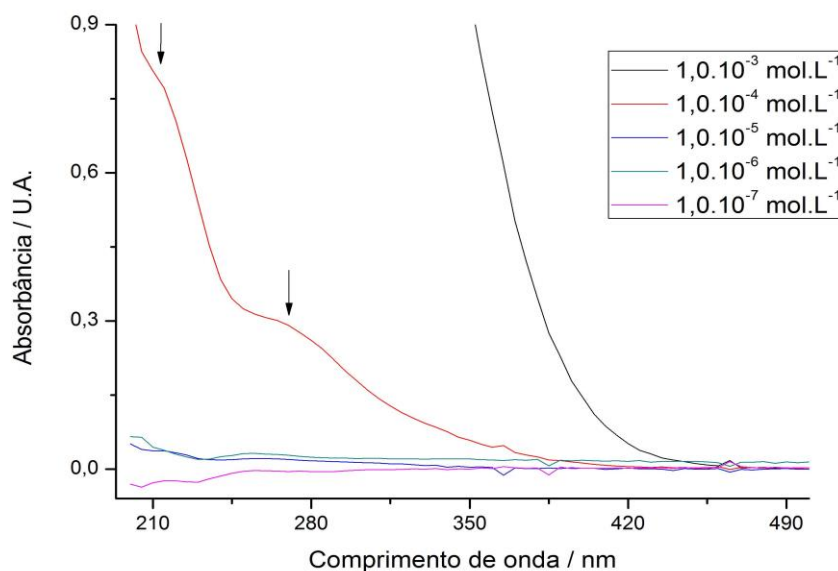
Tabela 1 – Atribuição das bandas de absorção na região do infravermelho do complexo $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

	Número de onda/ cm^{-1}	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
1	3607	$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
2	3440	$\nu(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$
3	1711	$\nu(\text{COO})$
4	1678	$\nu(\text{COO})$
5	1644	$\nu(\text{COO})$
6	1338	$\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})$
7	1272	$\nu(\text{C-O}) + \nu(\text{C-C})$
8	890	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{O-C-O})$
9	800	$\nu(\text{C-C}) + \delta(\text{O-C-O})$
10	530	$\rho(\text{H}_2\text{O})$
11	500	$\nu(\text{Fe-O})$

5.2.1 Espectroscopia na região do ultravioleta visível (UV-VIS)

Segundo PRASAD (2005), os espectros de absorção na região do UV-Vis de complexos de ferro (III) com ácidos carboxílicos exibem bandas características na região de 260-290 nm, tendo caudas na região do visível. A Figura 6 mostra o espectro de absorção do complexo $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, na qual percebe-se a presença de banda característica do grupo carboxílico (ácido oxálico) do complexo na região de 270 nm, sendo atribuída à transição interna do carboxilato COO^- tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ com um valor de absorvidade molar de 2169,60 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Figura 6 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$ em diferentes concentrações.



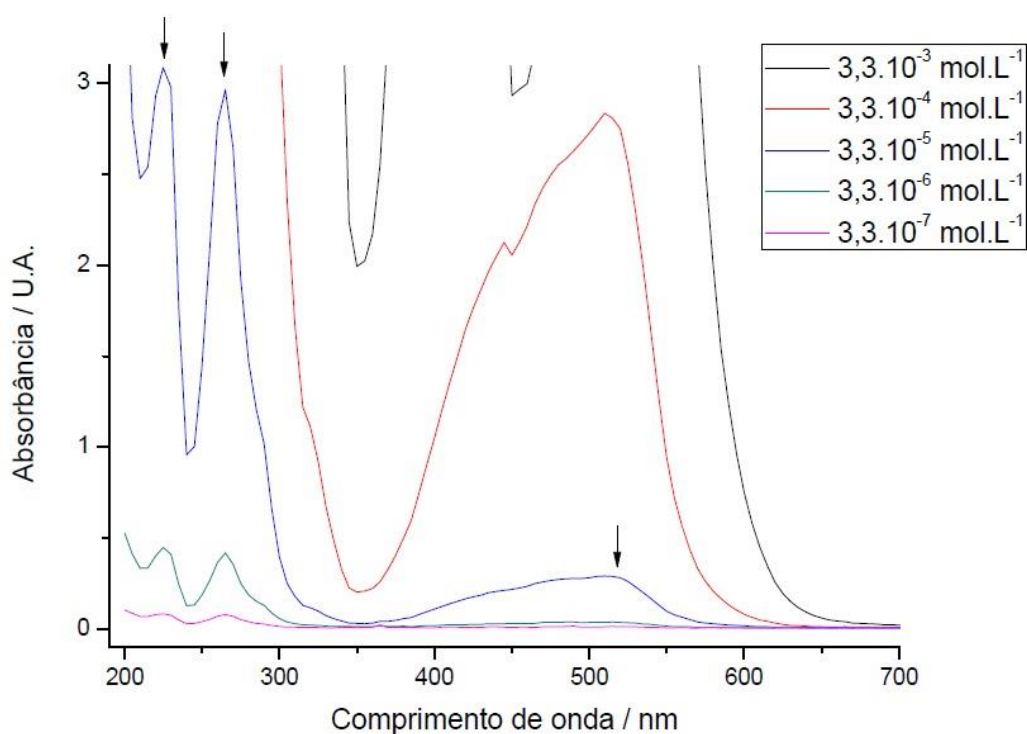
Outra banda do complexo, que não se apresenta no espectro do ligante livre, pode ser visualizada em 215 nm. O valor de absorvidade molar de $7795,49 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ corrobora com a atribuição de uma transição de carga Metal-Ligante (TCML). As bandas e respectivas atribuições podem ser visualizadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores de absorvidade molar das bandas atribuídas para os complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$

	Banda (nm)	$\epsilon \text{ (L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	Atribuição
$K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$	215	7795,49	TCML
	270	2169,60	$\pi \rightarrow \pi^*$

Para fins de cálculo dos valores de intensidade da luz em cada ponto do reator, foi calculado o valor experimental de absorvidade molar das bandas do complexo $[Fe(phen)_3]^{2+}$. Para isso, foram preparadas soluções aquosas do complexo e os respectivos espectros de absorção na região do UV-Visível podem ser visualizados na Figura 7.

Figura 7 – Espectros de absorção na região do UV-VIS do complexo $[\text{Fe}^{2+}(\text{phen})_3]^{2+}$



É possível identificar três bandas principais no complexo em 228, 264 e 510 nm. Primeiramente, a banda em 510 nm, que é utilizada para monitorar a formação do complexo nos ensaios de actinometria, aparece como uma banda larga e assimétrica. O valor de absorvidade molar próximo a $10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ indica uma transferência de carga metal-ligante. Já as duas outras bandas, em 228 e 264 nm, com valores de absorvidade molar mais elevados, são atribuídas às transições internas tipo $\pi\text{-}\pi^*$ típicas do ligante fenantrolina. Os valores exatos de absorvidade molar de cada banda e as respectivas atribuições podem ser visualizadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Valores de absorvidade molar das bandas atribuídas para o complexo $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

	Banda (nm)	$\epsilon \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\text{)}$	Atribuição
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	228	87932,48	$\pi \rightarrow \pi^*$
	264	87331,87	$\pi \rightarrow \pi^*$
	510	8569,84	TCML

5.3 Ensaio de Actinometria no Reator UV-C

Através dos ensaios de actinometria com o complexo ferrioxalato foi possível observar o aparecimento da banda específica do complexo $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em 510 nm. Os espectros de absorção na região do UV-Visível do complexo monitorado na actinometria em diferentes intervalos de tempo no primeiro ponto de agitação (Amostra 1) pode ser visualizado na Figura 8. Assim como esperado, há aumento da absorbância em 510 nm com o aumento do tempo já que, quanto mais tempo o complexo inicial ficar exposto à radiação UV-C, mais reações ocorrerão e a quantidade do complexo de Fe(II) aumenta. Como a quantidade de mols de Fe(II) é diretamente proporcional ao tempo de exposição do complexo ferrioxalato à radiação UV-C (conforme equação 3), observa-se linearidade do aumento da absorbância da banda monitorada em 510 nm em função do tempo (Figura 9).

Figura 8 – Espectros de absorção na região do UV-Visível (Ênfase em 510 nm) do actinômetro $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ em diferentes intervalos de tempo (Amostra 1).

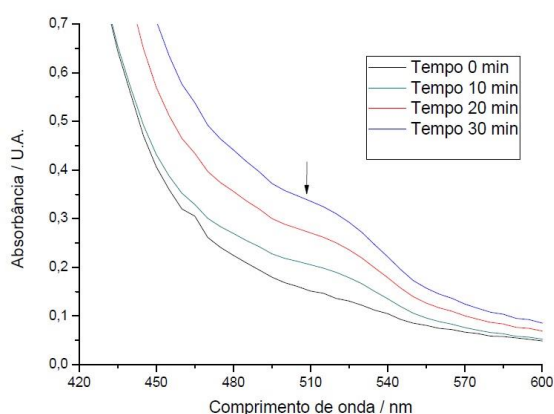
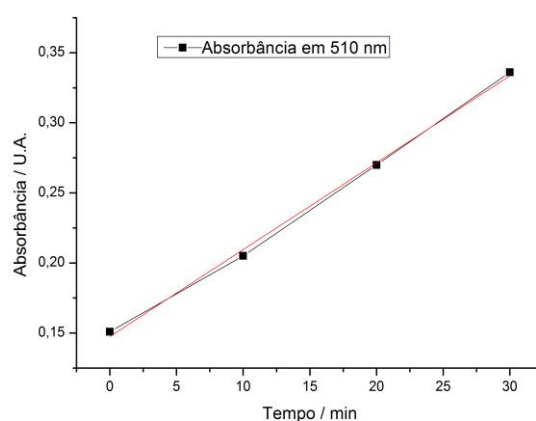


Figura 9 – Linearidade em função do tempo no aumento da absorbância da banda em 510 nm do actinômetro $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (Amostra 1).



Utilizando as equações descritas no referencial teórico, pode-se calcular o número de mols de Fe^{2+} formado e, assim, calcular a intensidade da luz incidente em cada ponto de agitação do reator como mostrado em esquema na Figura 10. A seguir são mostrados os cálculos apenas para o primeiro ponto de agitação (Amostra 1). Os demais cálculos podem ser visualizados no Anexo 1 do presente trabalho.

$$\begin{aligned} \text{mols Fe}^{+2} &= \frac{V_1 \times V_2 \times \Delta A (510\text{nm})}{10^3 \times V_3 \times l \times \varepsilon (510\text{nm})} \\ &= \frac{0,01\text{L} \times 0,2 \cdot 10^{-3}\text{L} \times (0,336\text{nm} - 0,151\text{nm})}{10^3 \times 0,01\text{L} \times 0,01\text{cm} \times 8569,84\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \\ &= \mathbf{4,31 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{+2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_{h\nu}/t &= \frac{\text{mols de Fe}^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F} \\ &= \frac{4,31 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{+2}}{1,26 \text{ mols} \times 30\text{min} \times 1} \\ &= \mathbf{1,140 \cdot 10^{-11} \text{ Einstein/min}} \end{aligned}$$

O número de mols de Fe^{2+} e a intensidade de luz incidente foram calculados para todos os pontos de agitação do reator (Figura 10) utilizando a diferença dos valores de absorvância entre os tempos 0 e 30 min. Os valores encontrados para cada amostra podem ser visualizados na Tabela 4.

Tabela 4 – Comparativo entre os resultados encontrados nas determinadas amostras

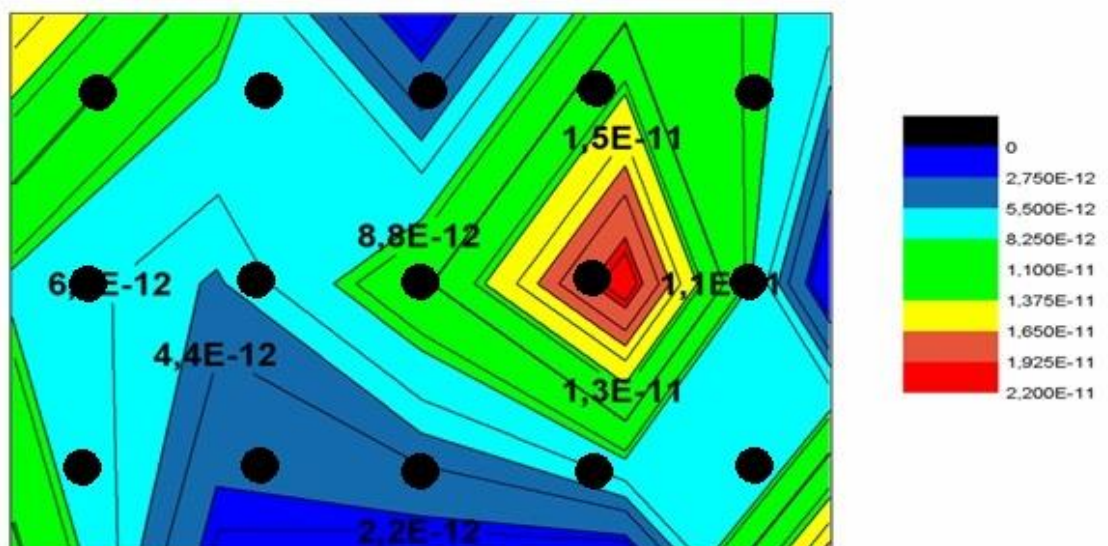
Amostra	$\Delta A_{510\text{nm}}$	Nº de mols de Fe^{2+} formado / mol	Intensidade da luz incidente (Einstein/min)
1	0,185	$4,31 \cdot 10^{-10}$	$1,140 \cdot 10^{-11}$
2	0,1265	$2,952 \cdot 10^{-10}$	$7,809 \cdot 10^{-12}$
3	0,266	$6,21 \cdot 10^{-10}$	$1,642 \cdot 10^{-11}$
4	0,0209	$4,87 \cdot 10^{-11}$	$1,9325 \cdot 10^{-12}$
5	0,0865	$2 \cdot 10^{-10}$	$5,29 \cdot 10^{-12}$
6	0,1496	$3,49 \cdot 10^{-10}$	$9,23 \cdot 10^{-12}$
7	0,0249	$5,81 \cdot 10^{-11}$	$1,53 \cdot 10^{-12}$
8	0,1696	$3,958 \cdot 10^{-11}$	$1,047 \cdot 10^{-11}$
9	0,1176	$2,744 \cdot 10^{-11}$	$1,088 \cdot 10^{-12}$
10	0,1552	$3,622 \cdot 10^{-11}$	$1,43 \cdot 10^{-12}$
11	0,2272	$5,30 \cdot 10^{-10}$	$2,103 \cdot 10^{-11}$
12	0,1165	$2,718 \cdot 10^{-10}$	$1,07 \cdot 10^{-11}$
13	0,1856	$4,33 \cdot 10^{-10}$	$1,718 \cdot 10^{-11}$
14	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$1,19 \cdot 10^{-11}$	$3,148 \cdot 10^{-13}$
15	0,1198	$2,795 \cdot 10^{-10}$	$7,394 \cdot 10^{-12}$

Figura 10 – Esboço do reator UV-C contendo todas as amostras que foram utilizadas.
Fonte: Autoria própria.

Amostra 1	Amostra 4	Amostra 7	Amostra 10	Amostra 13
Amostra 2	Amostra 5	Amostra 8	Amostra 11	Amostra 14
Amostra 3	Amostra 6	Amostra 9	Amostra 12	Amostra 15

Com os dados de intensidade da luz incidente de todas as amostras pode-se construir um mapa de contorno do reator mostrando qual área está mais susceptível a incidência de luz. O mapa de contorno com os valores de intensidade de luz pode ser visto na Figura 11. Observando o mapa, acredita-se que há a necessidade de alterar a posição geométrica das lâmpadas UVC para que todos os pontos recebam a mesma quantidade de luz, pois percebeu-se que as amostras próximas da borda do reator receberam uma menor quantidade de luz incidente, que estão representadas pelas cores pretas e azuis no mapa abaixo. Logo, essas amostras absorviam uma menor quantidade de fótons. A região vermelha apresenta uma maior intensidade de luz, onde as amostras próximas a essa região receberam uma maior quantidade de luz incidente e conseqüentemente uma maior quantidade de fótons.

Figura 11 – Mapa de contorno colorido do reator UV-C
Fonte: Autoria própria.



6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O complexo $K_3[Fe(C_2O_4)_3].3H_2O$ foi sintetizado com sucesso para ser utilizado nos ensaios de actinometria, onde o mesmo apresentou uma síntese simples, fácil de ser preparada, com estabilidade elevada, sensibilidade a luz, fácil manuseio e reprodutividade.

Através da síntese e caracterização do complexo por espectroscopia na região do UV-Visível foi possível observar transições internas do carboxilato COO^- tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e também foi possível identificar a banda em 510 nm utilizada para monitorar a formação do complexo nos ensaios de actinometria, observando também que quanto mais tempo ficava exposto o complexo a radiação UV-C, a quantidade de Fe(II) aumentava.

Já na espectroscopia na região do infravermelho, observou o deslocamento da banda de estiramento C-O do ligante oxalato para uma região de menor energia, pois quando o ligante oxalato coordena através dos dois átomos de oxigênio, há um ganho de intensidade das bandas correspondentes aos estiramentos C-O e decréscimo na intensidade das deformações angulares O-C-O, observando isso no espectro apresentado. Logo, feita a caracterização foi possível comparar os dados com os descritos em literatura, apresentando uma eficácia das técnicas de síntese e, assim, estar utilizando o complexo preparado para os ensaios de actinometria do reator UV-C.

A análise actinométrica mostrou que nem todas as amostras presentes no reator receberam a mesma quantidade de luz irradiada. Acredita-se que isso ocorreu devido à posição geométrica em que as lâmpadas se encontravam, necessitando assim para futuros ensaios de degradação encontrar uma melhor posição para que todas as amostras recebam a mesma quantidade de luz, assim é necessária a redistribuição das lâmpadas.

Acredita-se que fazendo algumas mudanças no reator como modificar a posição das lâmpadas, trocar as lâmpadas de mercúrio por lâmpadas de maior potência ou aumentar o número de lâmpadas ou deixar com que a amostra seja irradiada por um intervalo de tempo maior, claramente aumentará o nível de degradação dos compostos que forem utilizados para esse fim no reator UV-C, e com isso estar aplicando o reator UV-C para tratamento de efluentes, águas potáveis, microrganismos e outras aplicações tecnológicas, pois este tipo de tratamento é seguro, não produz subprodutos, é barato e apresenta baixa manutenção.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, A. M. S. **Avaliação do Emprego da Radiação Ultravioleta na Desinfecção de Águas com Cor e Turbidez Moderadas**. 114f. Dissertação de Mestrado – Departamento da Escola de Engenharia da UFMG, 2000.

ATKINS, P.; OVERTON, T.; ROURKE, J.; WELLER, M.; ARMSTRONG, F. **Inorganic Chemistry**, 5^a ed. New York: Oxford University Press, 2010.

BRAUN, A. M.; MAURETTE, M. T.; OLIVEROS, E. **Photochemical Technology**. 1^a ed. Chichester: Wiley, 1991, p.559.

CALATAYUD, M. L.; CASTROA, I.; SLETTEN, J.; LLORET, F.; JULVE, M. Syntheses, crystal structures and magnetic properties of chromato-, sulfato-, and oxalato-bridged dinuclear copper(II) complexes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 300, n. 20, p. 846-854, 2000.

FARIAS, R. F. **Química de Coordenação: fundamentos e atualidades**. 2^aed. São Paulo: Editora Átomo, 2009.

FERREIRA, E. C.; ROSSI, A.V; Quimiluminescência como ferramenta analítica: do mecanismo a aplicações da reação do luminol em métodos cinéticos de análise. **Revista Química Nova**, v. 25, n. 6, p.1003-1011, 2002.

FISCHER, E. Calculation of photostationary states in systems A \rightleftharpoons B when only A is known. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 71, n. 11, p. 3704–3706, 1967.

HATCHARD, C. G.; PARKER, C. A. A New Sensitive Chemical Actinometer II Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer. **Proceedings of the Royal Society A**,v.235, n°1203, p.518-536, 12 jun.1956.

JOHNS, H.E. Dosimetry in Photochemistry. **Photochemistry and Photobiology**, v.8, p.547–563, 1968.

KUHN, H. J.; BRASLAVSKY,S. E.; SCHMIDT, R. Organic and Biomolecular Chemistry Division Subcommittee on Photochemistry. **Pure and Applied Chemistry**, v.76,p. 2105-2146, 2004.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3^a ed. Baltimore: Springer, 2009.

MAUSER, H. **Formale Kinetik**. 1ªed. Düsseldorf: Bertelsmann Universitätsverlag, 1974.

MOTA, A. L. N. **Desenvolvimento de um Reator Fotoquímico Aplicável no Tratamento de Efluentes Fenólicos Presentes na Indústria do Petróleo**. 113f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

MUROV, S. L.; CARMICHAEL, I.; HUG, G. L. **Handbook of Photochemistry**. 2ª ed. New York: Marcel Dekker, 1993. p.420.

NEUMANN, M. G.; QUINA, F. H. A fotoquímica no Brasil. **Revista Química Nova**, v. 25, nº Supl. 1, p.34-38, 2002.

NEUMANN, M. G. Fotopolimerização: Princípios e Métodos. **Revista Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, nº4, p.276-286, 2003.

NICODEM, D. E.; CABRAL, M. L. P. F.; FERREIRA, J. C. N. A combined laser flash photolysis, density functional theory and atoms in molecules study of the photochemical hydrogen abstraction by pyrene-4,5-dione. **Molecular Photochemistry**, v.201, nº 8, p.213-238, 1977.

NOVAIS, S. M. V.; DA SILVA, R. S.; MACEDO, Z. S.; Caracterização da Radioluminescência e da Termoluminescência do CdWO₄. **Scientia Plena**, v. 6 , nº3, p.30-25, 2010.

OLIVEIRA, E. C. M. **Desinfecção de Efluentes Sanitários Tratados Através de Radiação Ultravioleta**.110f. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

PRASAD, R.; SULAXNA & KUMAR, A. Kinetics of Thermal Decomposition of Iron(III) Dicarboxylate Complexes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 81, p. 441–450, 2005.

THOMPSON, K. H.; ORVIG, C.; Vanadium in diabetes: 100 years from Phase 0 to Phase I. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 100, nº12, p.1925-1935, 2006.

TURRO, N. J. **Modern Molecular Photochemistry**. 1ª ed. Sausalito: University Science Books, 1991.

ZIMMERMAN, H. E.; PASTERIS, R. J. Type A zwitterions and cyclohexadienone photochemical rearrangements. Mechanistic and exploratory organic photochemistry. **Journal of the American Chemical Society**, v.45, n°24, p.1138–1140, 1965.

Anexo 1 - Cálculos dos números de mols de Fe^{2+} e da intensidade de luz incidente de todos os pontos de agitação do reator

Amostra 1

$$\begin{aligned} \text{mols Fe}^{+2} &= \frac{V_1 \times V_2 \times \Delta A (510\text{nm})}{10^3 \times V_3 \times l \times \varepsilon (510\text{nm})} \\ &= \frac{0,01\text{L} \times 0,2 \cdot 10^{-3} \text{L} \times (0,336\text{nm} - 0,151\text{nm})}{10^3 \times 0,01\text{L} \times 0,01\text{cm} \times 8569,84\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \\ &= \boxed{4,31 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{+2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nh}_\nu/t &= \frac{\text{mols de Fe}^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F} \\ &= \frac{4,31 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{+2}}{1,26 \text{ mols} \times 30\text{min} \times 1} \\ &= \boxed{1,140 \cdot 10^{-11} \text{ Einstein/min}} \end{aligned}$$

Amostra 2

$$\begin{aligned} \text{mols Fe}^{+2} &= \frac{V_1 \times V_2 \times \Delta A (510\text{nm})}{10^3 \times V_3 \times l \times \varepsilon (510\text{nm})} \\ &= \frac{0,01\text{L} \times 0,2 \cdot 10^{-3} \text{L} \times (0,2245\text{nm} - 0,098\text{nm})}{10^3 \times 0,01\text{L} \times 0,01\text{cm} \times 8569,84\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \\ &= \boxed{2,952 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{+2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nh}_\nu/t &= \frac{\text{mols de Fe}^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F} \\ &= \frac{2,952 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{+2}}{1,26 \text{ mols} \times 30 \text{ min} \times 1} \end{aligned}$$

$$= 7,809 \cdot 10^{-12} \text{ Einstein/min}$$

Amostra 3

$$\begin{aligned} \text{mols Fe}^{2+} &= \frac{V_1 \times V_2 \times \Delta A (510\text{nm})}{10^3 \times V_3 \times l \times \varepsilon (510\text{nm})} \\ &= \frac{0,01\text{L} \times 0,2 \cdot 10^{-3}\text{L} \times (0,3701\text{nm} - 0,104\text{nm})}{10^3 \times 0,01\text{L} \times 0,01\text{cm} \times 8569,84\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \\ &= 6,21 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{2+} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_{h\nu/t} &= \frac{\text{mols de Fe}^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F} \\ &= \frac{6,21 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{2+}}{1,26 \text{ mols} \times 30 \text{ min} \times 1} \\ &= 1,642 \cdot 10^{-11} \text{ Einstein/min} \end{aligned}$$

Amostra 4

$$\begin{aligned} \text{mols Fe}^{2+} &= \frac{V_1 \times V_2 \times \Delta A (510\text{nm})}{10^3 \times V_3 \times l \times \varepsilon (510\text{nm})} \\ &= \frac{0,01\text{L} \times 0,2 \cdot 10^{-3}\text{L} \times (0,2442\text{nm} - 0,2233\text{nm})}{10^3 \times 0,01\text{L} \times 0,01\text{cm} \times 8569,84\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \\ &= 4,87 \cdot 10^{-11} \text{ mols de Fe}^{2+} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_{h\nu/t} &= \frac{\text{mols de Fe}^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F} \\ &= \frac{4,87 \cdot 10^{-11} \text{ mols de Fe}^{2+}}{1,26 \text{ mols} \times 30 \text{ min} \times 1} \\ &= 1,9325 \cdot 10^{-12} \text{ Einstein/min} \end{aligned}$$

Amostra 5

$$\begin{aligned} \text{mols Fe}^{2+} &= \frac{V_1 \times V_2 \times \Delta A (510\text{nm})}{10^3 \times V_3 \times l \times \varepsilon (510\text{nm})} \\ &= \frac{0,01\text{L} \times 0,2 \cdot 10^{-3}\text{L} \times (0,264\text{nm} - 0,1775\text{nm})}{10^3 \times 0,01\text{L} \times 0,01\text{cm} \times 8569,84\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \\ &= \boxed{2 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{2+}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nh}_\nu/t &= \frac{\text{mols de Fe}^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F} \\ &= \frac{2 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{2+}}{1,26 \text{ mols} \times 30 \text{ min} \times 1} \\ &= \boxed{5,29 \cdot 10^{-12} \text{ Einstein/min}} \end{aligned}$$

Amostra 6

$$\begin{aligned} \text{mols Fe}^{2+} &= \frac{V_1 \times V_2 \times \Delta A (510\text{nm})}{10^3 \times V_3 \times l \times \varepsilon (510\text{nm})} \\ &= \frac{0,01\text{L} \times 0,2 \cdot 10^{-3}\text{L} \times (0,2902\text{nm} - 0,1406\text{nm})}{10^3 \times 0,01\text{L} \times 0,01\text{cm} \times 8569,84\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \\ &= \boxed{3,49 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{2+}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nh}_\nu/t &= \frac{\text{mols de Fe}^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F} \\ &= \frac{3,49 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{2+}}{1,26 \text{ mols} \times 30 \text{ min} \times 1} \\ &= \boxed{9,23 \cdot 10^{-12} \text{ Einstein/min}} \end{aligned}$$

Amostra 7

$$\begin{aligned} \text{mols Fe}^{2+} &= \frac{V_1 \times V_2 \times \Delta A (510\text{nm})}{10^3 \times V_3 \times l \times \varepsilon (510\text{nm})} \\ &= \frac{0,01\text{L} \times 0,2 \cdot 10^{-3} \text{L} \times (0,242\text{nm} - 0,2171\text{nm})}{10^3 \times 0,01\text{L} \times 0,01\text{cm} \times 8569,84\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \\ &= \boxed{5,81 \cdot 10^{-11} \text{ mols de Fe}^{2+}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nh}_\nu/t &= \frac{\text{mols de Fe}^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F} \\ &= \frac{5,81 \cdot 10^{-11} \text{ mols de Fe}^{2+}}{1,26 \text{ mols} \times 30 \text{ min} \times 1} \\ &= \boxed{1,53 \cdot 10^{-12} \text{ Einstein/min}} \end{aligned}$$

Amostra 8

$$\begin{aligned} \text{mols Fe}^{2+} &= \frac{V_1 \times V_2 \times \Delta A (510\text{nm})}{10^3 \times V_3 \times l \times \varepsilon (510\text{nm})} \\ &= \frac{0,01\text{L} \times 0,2 \cdot 10^{-3} \text{L} \times (0,3051\text{nm} - 0,1355\text{nm})}{10^3 \times 0,01\text{L} \times 0,01\text{cm} \times 8569,84\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \\ &= \boxed{3,958 \cdot 10^{-11} \text{ mols de Fe}^{2+}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nh}_\nu/t &= \frac{\text{mols de Fe}^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F} \\ &= \frac{3,958 \cdot 10^{-11} \text{ mols de Fe}^{2+}}{1,26 \text{ mols} \times 30 \text{ min} \times 1} \\ &= \boxed{1,047 \cdot 10^{-11} \text{ Einstein/min}} \end{aligned}$$

Amostra 9

$$\begin{aligned} \text{mols Fe}^{2+} &= \frac{V_1 \times V_2 \times \Delta A (510\text{nm})}{10^3 \times V_3 \times l \times \varepsilon (510\text{nm})} \\ &= \frac{0,01\text{L} \times 0,2 \cdot 10^{-3}\text{L} \times (0,3954\text{nm} - 0,2778\text{nm})}{10^3 \times 0,01\text{L} \times 0,01\text{cm} \times 8569,84\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}} \\ &= \boxed{2,744 \cdot 10^{-11} \text{ mols de Fe}^{2+}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_{h\nu/t} &= \frac{\text{mols de Fe}^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F} \\ &= \frac{2,744 \cdot 10^{-11} \text{ mols de Fe}^{2+}}{1,26 \text{ mols} \times 30 \text{ min} \times 1} \\ &= \boxed{1,088 \cdot 10^{-12} \text{ Einstein/min}} \end{aligned}$$

Amostra 10

$$\begin{aligned} \text{mols Fe}^{2+} &= \frac{V_1 \times V_2 \times \Delta A (510\text{nm})}{10^3 \times V_3 \times l \times \varepsilon (510\text{nm})} \\ &= \frac{0,01\text{L} \times 0,2 \cdot 10^{-3}\text{L} \times (0,3505\text{nm} - 0,1953\text{nm})}{10^3 \times 0,01\text{L} \times 0,01\text{cm} \times 8569,84\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}} \\ &= \boxed{3,622 \cdot 10^{-11} \text{ mols de Fe}^{2+}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_{h\nu/t} &= \frac{\text{mols de Fe}^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F} \\ &= \frac{3,622 \cdot 10^{-11} \text{ mols de Fe}^{2+}}{1,26 \text{ mols} \times 30 \text{ min} \times 1} \\ &= \boxed{1,43 \cdot 10^{-12} \text{ Einstein/min}} \end{aligned}$$

Amostra 11

$$\begin{aligned} \text{mols Fe}^{2+} &= \frac{V_1 \times V_2 \times \Delta A (510\text{nm})}{10^3 \times V_3 \times l \times \varepsilon (510\text{nm})} \\ &= \frac{0,01\text{L} \times 0,2 \cdot 10^{-3} \text{L} \times (0,3753\text{nm} - 0,1481\text{nm})}{10^3 \times 0,01\text{L} \times 0,01\text{cm} \times 8569,84\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \\ &= \boxed{5,30 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{2+}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_{h\nu}/t &= \frac{\text{mols de Fe}^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F} \\ &= \frac{5,30 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{2+}}{1,26 \text{ mols} \times 30 \text{ min} \times 1} \\ &= \boxed{2,103 \cdot 10^{-11} \text{ Einstein/min}} \end{aligned}$$

Amostra 12

$$\begin{aligned} \text{mols Fe}^{2+} &= \frac{V_1 \times V_2 \times \Delta A (510\text{nm})}{10^3 \times V_3 \times l \times \varepsilon (510\text{nm})} \\ &= \frac{0,01\text{L} \times 0,2 \cdot 10^{-3} \text{L} \times (0,2906\text{nm} - 0,1741\text{nm})}{10^3 \times 0,01\text{L} \times 0,01\text{cm} \times 8569,84\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \\ &= \boxed{2,718 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{2+}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_{h\nu}/t &= \frac{\text{mols de Fe}^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F} \\ &= \frac{2,718 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{2+}}{1,26 \text{ mols} \times 30 \text{ min} \times 1} \\ &= \boxed{1,07 \cdot 10^{-11} \text{ Einstein/min}} \end{aligned}$$

Amostra 13

$$\begin{aligned} \text{mols Fe}^{2+} &= \frac{V_1 \times V_2 \times \Delta A \text{ (510nm)}}{10^3 \times V_3 \times l \times \varepsilon \text{ (510nm)}} \\ &= \frac{0,01\text{L} \times 0,2 \cdot 10^{-3} \text{L} \times (0,3588\text{nm} - 0,1732\text{nm})}{10^3 \times 0,01\text{L} \times 0,01\text{cm} \times 8569,84\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \\ &= \boxed{4,33 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{2+}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_{h\nu}/t &= \frac{\text{mols de Fe}^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F} \\ &= \frac{4,33 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{2+}}{1,26 \text{ mols} \times 30 \text{ min} \times 1} \\ &= \boxed{1,718 \cdot 10^{-11} \text{ Einstein/min}} \end{aligned}$$

Amostra 14

$$\begin{aligned} \text{mols Fe}^{2+} &= \frac{V_1 \times V_2 \times \Delta A \text{ (510nm)}}{10^3 \times V_3 \times l \times \varepsilon \text{ (510nm)}} \\ &= \frac{0,01\text{L} \times 0,2 \cdot 10^{-3} \text{L} \times (0,2574\text{nm} - 0,2523\text{nm})}{10^3 \times 0,01\text{L} \times 0,01\text{cm} \times 8569,84\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \\ &= \boxed{1,19 \cdot 10^{-11} \text{ mols de Fe}^{2+}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_{h\nu}/t &= \frac{\text{mols de Fe}^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F} \\ &= \frac{1,19 \cdot 10^{-11} \text{ mols de Fe}^{2+}}{1,26 \text{ mols} \times 30 \text{ min} \times 1} \\ &= \boxed{3,148 \cdot 10^{-13} \text{ Einstein/min}} \end{aligned}$$

Amostra 15

$$\begin{aligned} \text{mols Fe}^{2+} &= \frac{V_1 \times V_2 \times \Delta A (510\text{nm})}{10^3 \times V_3 \times l \times \varepsilon (510\text{nm})} \\ &= \frac{0,01\text{L} \times 0,2 \cdot 10^{-3}\text{L} \times (0,265\text{nm} - 0,1452\text{nm})}{10^3 \times 0,01\text{L} \times 0,01\text{cm} \times 8569,84\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \\ &= \boxed{2,795 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{2+}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} N_{h\nu}/t &= \frac{\text{mols de Fe}^{2+}}{\Phi_\lambda \times t \times F} \\ &= \frac{2,795 \cdot 10^{-10} \text{ mols de Fe}^{2+}}{1,26 \text{ mols} \times 30 \text{ min} \times 1} \\ &= \boxed{7,394 \cdot 10^{-12} \text{ Einstein/min}} \end{aligned}$$