

NUMBERING-UP E SCALE-UP DE DISPOSITIVOS MICRO-E MESOFLUÍDICOS PARA FOTODEGRADAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM FLUXO CATALISADOS COM TiO_2

Aluno: Leonardo Ewbank Vasconcellos

Orientador: Omar Pandoli

Introdução

As reações fotocatalíticas são reações baseadas na formação de agentes oxidantes radicalares ($\cdot\text{OH}$ e $\cdot\text{O}_2^-$) gerados pela irradiação da luz UV (365 nm) sobre um fotocatalisador. O TiO_2 comercial (P25), é um catalisador utilizado neste tipo de reação por ser atóxico, biocompatível e quimicamente ativo. Aliado a este fotocatalisador, a utilização da técnica de impregnação em polidimetilsiloxano (PDMS), garante a fixação do catalisador em suporte, o que evita etapas de filtração do catalisador do meio reacional [1,2].

Objetivos

O objeto desse trabalho é o aumento de escala de dispositivos mesofluídicos com capacidade volumétricas de 500, 800 e 1000 μL , e o aumento em série de dispositivos microfluídicos com capacidade volumétrica de 10 μL (escalonamento numbering-up) a fim de avaliar um sistema reacional em fluxo contínuo mais eficiente para a realização de reações fotoxidativas de moléculas orgânicas, utilizando como modelos a fotodegradação de corantes orgânicos (azul de metileno, rodamina B) e fenol.

Metodologia

Os microrreatores PDMS/P25/PDMS individual (M1-10 μL) e duplo (M2-20 μL) foram confeccionados a partir do processo de impregnação de TiO_2 em PDMS [3] pela criação do compósito TiO_2 /PDMS e da impressão dos microcanais no molde de PDMS. Com exposição ao plasma de O_2 , os dois moldes foram selados para a criação do microrreator fotocatalítico (M1 e M2). Estes foram conectados no intuito de criar o sistema microfluídico em série. O escalonamento do sistema microfluídico (numbering-up) foi desenvolvido a partir de conexões em série de dispositivos M2 como elemento fundamental. Foram conectados dois dispositivos M2 para criação do sistema M4 (40 μL) e três dispositivos M2 para criação do sistema M6 (60 μL). No caso dos mesorreatores, o fenômeno de scale-up, o aumento de volume interno da cela de fluxo, foi estudado a partir da prototipagem de celas de fluxos com volume interno de 500, 800 e 1000 μL . A fixação do compósito PDMS/P25 foi realizada por um sistema de pressão com rosca no suporte da cela. O sistema de irradiação é constituído por uma fonte LED de luz UV de 365 nm com irradiância nominal de $12,5 \text{ mW cm}^{-2}$. O tempo de exposição à luz variou de 1 a 16 h. Os testes de fotodegradação para os corantes orgânicos foram realizados com o auxílio de bomba peristáltica e a taxa de fotodegradação foi acompanhada por espectrofotometria UV-VIS. Estudou-se o efeito da taxa de fluxo, variando-a entre 0,05, 0,50, 1,00 mL min^{-1} em um volume fixo de 10 mL e concentração de $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Estudou-se também o efeito do volume, variando-o de 5 a 20 mL utilizando a solução de azul de metileno.

Resultados e Discussão

A caracterização do compósito PDMS/P25 pelo Microscópio Raman Confocal demonstrou uma mistura heterogênea dos componentes do compósito e o mapeamento 3D Raman mostrou que a distribuição de ambas as substâncias na área em exame não é homogênea, ou seja, a superfície do PDMS não está inteiramente coberta de P25. O

percentual de degradação foi observado através da diminuição da intensidade nos picos de absorção do espectro UV-VIS, no comprimento de onda de 553,0 nm e 663,0 nm para a rodamina B e azul de metileno, respectivamente. O aumento da capacidade volumétrica dos dispositivos fotocatalíticos provoca uma redução significativa na atividade fotocatalítica, como pode ser notada comparativamente entre o valor do mesorreator de 1000 μL e o dispositivo M1, onde o percentual de degradação foi de 50,5% e 97,1%, respectivamente, para a solução de rodamina B. Nota-se também que há redução de tempo com a redução de volume e também com o escalamento do sistema (M1 foi avaliado em 8 h e o M6 foi avaliado em 1 h), demonstrando aumento de eficiência no processo. O efeito do volume de solução utilizada no processo foi avaliado utilizando o dispositivo M6, onde se notou um aumento do tempo proporcional ao aumento do volume, com 5 mL o tempo avaliado até total degradação foi de 30 minutos, já para 20 mL foram necessários 120 minutos. A fotoxidação do fenol foi acompanhada pelo HPLC, visando confirmar qualitativamente a eficiência da melhor configuração do escalonamento em série dos microrreatores. Utilizando os diferentes microrreatores a uma taxa de fluxo de 0,5 mL min⁻¹ sob o LED UV, observou-se que após 10 min, houve geração de subprodutos, catecol e hidroquinona. O aumento de dispositivos fazia que com o mesmo tempo, o pico reduzir-se mais ainda. Após 2 h, utilizando o dispositivo M6, o pico do fenol desapareceu quase que por completo e seus subprodutos também sofreram oxidação.

Conclusões

O processo de microfabricação utilizada em laboratório permitiu uma rápida prototipagem de dispositivos microfluídicos fotocatalíticos úteis para comparar a eficiência fotocatalítica do catalizador impregnado. Pode-se notar que o efeito do escalonamento numbering-up para os microrreatores tornou o processo de fotodegradação mais eficiente em comparação ao scaling-up visto nos mesorreatores, reduzindo o tempo necessário para o acontecimento total da reação. A redução de volume interno também demonstrou um aumento significativo na eficiência do processo, comparando os sistemas mais eficientes entre os meso- e microrreatores, a cela de 400 μm e o sistema M6, o tempo necessário para a degradação do azul de metileno de 16 h com um percentual de 84%, caiu para 1 h com um percentual de 100%. O aumento de volume de solução demonstrou que o tempo necessário para a reação também aumenta de forma proporcional. Para fotoxidação do fenol notou-se que o sistema M6 foi o mais eficiente em sua total conversão para os seus subprodutos, levando aproximadamente 2 h.

Referências

- [1] Lamberti A. Microfluidic photocatalytic device exploiting PDMS/TiO₂ nanocomposite. Appl Surf Sci [Internet]. Elsevier B.V.; 2015;
- [2] De Sá DS, Marinkovic BA, Romani EC, Del Rosso T, de Souza ROMA, Massi A, et al. Prototyping of meso- and microfluidic devices with embedded TiO₂ photocatalyst for photodegradation of an organic dye. J Flow Chem [Internet]. 2016
- [3] Patil NG, Benaskar F, Rebrov E V., Meuldijk J, Hulshof LA, Hessel V, et al. Scale-up of Microwave Assisted Flow Synthesis by Transient Processing through Monomode Cavities in Series. Org Process Res Dev [Internet]. 2014;
- [4] Lee BL, Ong HY, Shi CY, Ong CN. Simultaneous determination of hydroquinone, catechol and phenol in urine using high-performance liquid chromatography with fluorimetric detection. J Chromatogr B [Internet]. 1993;