

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE UM REATOR FOTOQUÍMICO
MICROCONTROLADO, UTILIZANDO DIODOS EMISSORES
DE LUZ (*LEDs*) COMO FONTE DE EXCITAÇÃO LUMINOSA.**

João Fernando Possatto*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE PROFISSIONAL EM QUÍMICA, área de concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA.

Orientador: Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista

* Funcionário do Instituto de Física de São Carlos - USP

São Carlos - SP

2011

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

P856dr

Possatto, João Fernando.

Desenvolvimento de um reator fotoquímico microcontrolado, utilizando diodos emissores de luz (LEDs) como fonte de excitação luminosa / João Fernando Possatto. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
96 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Fotoquímica. 2. Reatores químicos. 3. Reatores fotoquímicos a LEDs. I. Título.

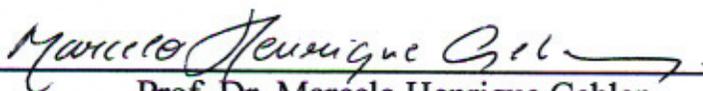
CDD: 541.35 (20ª)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Profissional

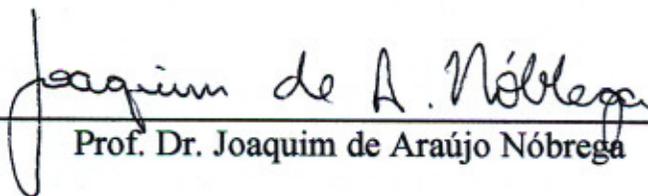
Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado profissional do candidato João Fernando Possatto, realizada em 11 de fevereiro de 2011:



Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista



Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen



Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega

Em memória de meu irmão Carlos, luz
que ilumina meu caminho.

Aos meus pais Geraldo e Cilia pela
simplicidade e exemplo de superação.

A minha esposa Simone por toda
ajuda, companheirismo e amor.

Ao meu filho Guilherme, pela alegria e
entusiasmo.

AGRADECIMENTOS

Ao meu mestre **Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista** pela amizade, oportunidade e confiança depositadas em mim, assim como todo o apoio e tempo para a construção do conhecimento, fatores estes que foram de fundamental importância para a realização deste trabalho.

À **Profa. Dra. Ana Paula Ulian de Araujo** minha chefe no Instituto de Física de São Carlos por apostar e incentivar o desenvolvimento deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Marcelo Henrique Gehlen**, pelas incomensuráveis contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Lino Misoguti**, pelo auxílio, discussões e atenção dispensada ao longo deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega**, pelo incentivo ao Mestrado Profissionalizante quando coordenou o **PPGQ-UFSCar**.

À todos os **Professores** do Grupo de Biofísica Molecular do **IFSC-USP** que de alguma forma contribuíram para a concretização deste projeto.

Aos meus companheiros de laboratório **Josimar Luiz Sartori e André Luís dos Santos Romero** pelas importantes contribuições no desenvolvimento da Prototipagem Digital do reator.

Ao pessoal da Oficina Mecânica do **IFSC-USP**, pela ajuda na construção do reator.

Aos amigos do Laboratório do Grupo de Biofísica Molecular do **IFSC-USP: Isabel, Andressa e Fernando** pelo apoio científico, pela amizade e descontração, os quais facilitaram o trabalho e a convivência.

Aos amigos do Laboratório de Estrutura e Reatividade de Compostos Inorgânicos **LERCI**, pelo apoio científico e profissional.

Às secretárias da pós-graduação: **Ariane, Cristina e Luciani**, pela atenção em todos os momentos.

Aos familiares e amigos, que estiveram sempre ao meu lado me apoiando e motivando em todos os momentos.

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química da UFSCar** pela oportunidade de aprendizado e aperfeiçoamento profissional.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO GERAL.....	2
1.1 - Objetivos Gerais	5
1.1.1 - Objetivos Específicos	5
2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	8
2.1 - Radiações Eletromagnéticas ⁽¹⁾	8
2.1.1 - Propriedades da Luz: Onda ou Partícula ⁽²⁾	9
2.1.2 - Comprimentos de Onda da Luz Visível ⁽³⁾	10
2.1.3 - Fontes de Luz.....	12
2.1.4 - Definição e Funcionamento de Lâmpadas Incandescentes	12
2.1.5 - Definição e Funcionamento de Lâmpadas Fluorescentes	14
2.1.6 - Definição e Funcionamento dos Diodos Emissores de Luz (<i>LEDs</i>).....	16
2.2 - Fotofísica e Fotoquímica ⁽⁴⁾	20
2.2.1 - Leis da Fotoquímica	21
2.2.2 - Actinometria.....	23
2.3 - Reatores Fotoquímicos.....	23
2.3.1 - Reatores com Fonte de Energia Solar.....	24
2.3.2 - Reatores com fonte de Energia Artificial ⁽¹⁰⁾	26
3 - DESENVOLVIMENTO DO PROTÓTIPO DO REATOR FOTOQUÍMICO	30
3.1 - Desenvolvimento de um Protótipo Digital ⁽¹¹⁾	31
3.1.1 - Computação Gráfica – <i>CAD</i>	32
3.1.2 - <i>Design</i> Mecânico	33
3.1.3 - Projeto dos Componentes Estruturais	34
3.1.4 - Montagem e Simulação Mecânica.....	35
3.1.5 - Detalhamento dos Componentes Mecânicos	38
3.1.6 - Processo Termoformagem	40
3.2 - Desenvolvimento da Eletrônica Embarcada ⁽¹⁸⁾	42
3.2.1 - Arquitetura Geral de um Sistema Embarcado ⁽¹⁹⁾	42
3.2.2 - Circuitos Integrados ⁽²¹⁾	43
3.2.3 - Microprocessadores e Microcontroladores	44
3.2.4 - Microcontrolador PIC18F4520 ⁽²³⁾	45
3.2.5 - Saída de Dados e Interface Gráfica através de um <i>Display</i> de <i>LCD</i> (<i>Liquid Crystal Display</i>) ⁽²⁵⁾	48

3.2.6 - Entrada de Dados e Interface com Usuário	49
3.2.7 - Sensor de Temperatura	50
3.2.8 - Controle da Intensidade Luminosa dos <i>LEDs</i>	51
3.2.9 - Circuitos Impressos	52
3.2.10 - Placa dos <i>LEDs</i>	54
3.2.11 - Placa de Interface com o Usuário	56
3.2.12 - Placa de Controle	57
3.2.13 - Desenvolvimento do <i>Firmware</i>	59
3.2.14 - Construção de um Protótipo Físico	61
4 - MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.1 - Reagentes, Soluções e Síntese.....	64
4.2 - Equipamentos e Acessórios	66
4.2.1 - Espectrofotometria de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível	66
4.2.2 - Espectroscopia de Emissão na Região do UV-Vis e IR Próximo	66
4.2.3 - Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial	66
4.2.4 - Balança Análítica	67
4.2.5 - Reator Fotoquímico Rayonet.....	67
4.3 - Experimentos Fotoquímicos	67
4.3.1 - Ensaio de Voltametria de Pulso Diferencial com Presença de Luz ⁽³⁴⁾ ..	67
4.3.2 - Ensaio de Obtenção da Intensidade Luminosa	71
5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
5.1 - Protótipo Digital	74
5.2 - Eletrônica Embarcada.....	75
5.3 - Protótipo Físico.....	76
5.4 - Utilização dos <i>LEDs</i> com fonte de radiação luminosa	77
5.5 - Testes Preliminares	79
5.6 - Actinometria.....	81
5.6.1 - Teste da Seletividade Espectral dos <i>LEDs</i>	84
6 - CONCLUSÕES.....	90
7 - SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	93
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95

ÍNDECE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Materiais utilizados na fabricação de alguns <i>LEDs</i> e seus respectivos comprimentos de onda da luz emitida	19
Tabela 2.2 – Características de reatores fotoquímicos que utilizam fontes de luz artificial e solar (Fonte: http://www.psa.es/webesp/instalaciones/aguas.php , 2010)	24
Tabela 4.1 – Reagentes utilizados nos testes de eficiência dos reatores fotoquímicos	64
Tabela 5.1 – Valores das intensidades luminosas incidentes nos reatores fotoquímicos	84
Tabela 5.2 – Características dos <i>LEDs</i> utilizados no experimento de actinômetria ..	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Modelo de um reator fotoquímico comercial	2
Figura 1.2 – Espectro de Lâmpadas Fluorescentes utilizadas em reatores fotoquímicos (Fonte: www.rayonet.org/graphscharts.htm , 2008)	3
Figura 1.3 – Configuração dos <i>LEDs</i> (Fonte: Revista Saber Eletrônica, 2009).....	4
Figura 1.4 – Espectro de Diodos Emissores de Luz (<i>LEDs</i>)	4
Figura 2.1 – Campo Eletromagnético.....	8
Figura 2.2 – Representação da ordem de grandeza de comprimentos de ondas (Fonte: www.cena.usp.br/irradiacao/principios.htm , 2011).....	10
Figura 2.3 – Espectro eletromagnético (Fonte: www.infoescola.com/fisica/espectro-eletromagnetico/ , 2009).....	11
Figura 2.4 – Algumas fontes de luz artificial (Fonte: www.philips.com.br/ , 2010).....	12
Figura 2.5 – Lâmpada de filamento incandescente (Fonte: www.colegioweb.com.br/fisica/lampada-de-incandescencia.html , 2010)	13
Figura 2.6 – Espectro eletromagnético de uma lâmpada incandescente branca (Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Incandescent_light_bulb , 2010).....	14
Figura 2.7 – Aspecto operacional interno de uma lâmpada fluorescente (Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescent_lamp , 2010)	14
Figura 2.8 – Esquema elétrico necessário para a operação de uma lâmpada fluorescente (Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescent_lamp , 2010)	15
Figura 2.9 – Espectro eletromagnético de uma lâmpada fluorescente branca (Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescent_lamp , 2010)	16
Figura 2.10 – Diodos emissores de luz (<i>LEDs</i>) (Fonte: http://pt.wikipedia.org , 2010)	17
Figura 2.11 – Junção <i>p-n</i> – Polarização direta de um <i>LED</i> (Fonte: http://wikienergia.com , 2010).....	18
Figura 2.12 – Espectro eletromagnético de diversos <i>LEDs</i> (Fonte: www.lighting.philips.com.br , 2010)	19
Figura 2.13 - Principais tipos de sistemas coletores solares (Fonte: http://www.psa.es/webesp/instalaciones/aguas.php , 2010)	25
Figura 2.14 – Reator fotoquímico solar (Fonte: http://www.psa.es/webesp , 2010) ...	26
Figura 2.15 – Reator fotoquímico tubular utilizando lâmpadas fluorescentes	27
Figura 3.1 – Reator cilíndrico para acomodação dos <i>LEDs</i>	30

Figura 3.2 – Protótipo Digital do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	31
Figura 3.3 – Resultado final do <i>design</i> gráfico do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	34
Figura 3.4 – Componentes do sistema estrutural do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	35
Figura 3.5 – Montagem e simulação estrutural do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	37
Figura 3.6 – Detalhamento da Base e Cilindro do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	39
Figura 3.7 – Detalhamento da Fuselagem e Suporte do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	39
Figura 3.8 – Molde construído em madeira para aplicação do processo de Termoformagem	40
Figura 3.9 – Aplicação do Molde construído no processo de Termoformagem	41
Figura 3.10 – Resultado do Processo de Termoformagem.....	41
Figura 3.11 – Diagrama básico de um sistema embarcado.	43
Figura 3.12 – Circuito integrado (Fonte: Microchip Technology Inc.)	43
Figura 3.13 – Arquitetura interna do PIC18F4520 (Fonte: Microchip Technology Inc.)	46
Figura 3.14 – Pinagem do microcontrolador PIC18F4520 (Fonte: Microchip Technology Inc.).....	48
Figura 3.15 – <i>LCD</i> 2x16 utilizado no reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	49
Figura 3.16 – Interface para entrada de dados do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	50
Figura 3.17 – Sensor de temperatura DS18S20 utilizado no reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	50
Figura 3.18 – Modulação por largura de pulso – <i>PWM</i>	51
Figura 3.19 – Circuito impresso do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	52
Figura 3.20 – Circuito impresso, trilhas de fixação de componentes do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	53
Figura 3.21 – Exemplo do Esquemático utilizado no reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	53
Figura 3.22 – Exemplo do <i>Layout</i> utilizado no reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	54
Figura 3.23 – Esquema elétrico do banco de <i>LEDs</i>	55
Figura 3.24 – Desenho gráfico disposição tridimensional dos <i>LEDs</i>	55
Figura 3.25 – Acomodação das placas dos <i>LEDs</i> no reator fotoquímico.	55
Figura 3.26 – Esquema elétrico da placa de interface com usuário do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	56
Figura 3.27 – Acomodação dos componentes eletrônicos na placa de interface com usuário do reator a <i>LEDs</i>	56
Figura 3.28 – Esquema 1 da placa de controle do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	57

Figura 3.29 – Esquema 2 da placa de controle do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	58
Figura 3.30 – Desenho gráfico disposição tridimensional dos componentes na placa de controle do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	58
Figura 3.31 – Interligações de todas as partes do sistema elétrico do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	59
Figura 3.32 – Ambiente de desenvolvimento MPLAB IDE® integrado ao compilador C18®	61
Figura 3.33 – Protótipo físico do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	62
Figura 4.1 – Esquema da reação de isomerização do <i>trans</i> -RuCl ₂ (dppb)(bipy)	67
Figura 4.2 – Monitoramento da voltametria de pulso diferencial do composto <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] na ausência de luz	68
Figura 4.3 – Monitoramento da voltametria de pulso diferencial do composto <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] na presença de luz branca	69
Figura 4.4 – Fotoisomerização do composto <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] irradiado no reator fotoquímico a <i>LEDs</i> (540 nm)	70
Figura 4.5 – Fotoisomerização do composto <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] irradiado no reator fotoquímico da Rayonet® (Lâmpada Fluorescente 575 nm)	70
Figura 5.1 – Protótipo digital do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	74
Figura 5.2 – Sistema embarcado do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	75
Figura 5.3 – Protótipo do reator fotoquímico a <i>LED</i>	77
Figura 5.4 – <i>LEDs</i> utilizados no reator fotoquímico construído	78
Figura 5.5 – Monitoramento da voltametria de pulso diferencial do composto <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] no reator Fotoquímico da Rayonet®	79
Figura 5.6 – Monitoramento da voltametria de pulso diferencial do composto <i>trans</i> -[RuCl ₂ (dppb)(bipy)] no reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	80
Figura 5.7 – Espectro de emissão da lâmpada fluorescente e do <i>LED</i> utilizados nos reatores fotoquímicos comparados	81
Figura 5.8 – Espectros de excitação da lâmpada fluorescente 350 nm e o <i>LED</i> UV-A de 374 nm	82
Figura 5.9 – Espectro de absorção molecular do actinômetro Ferrioxalato Potássio no interior do reator fotoquímico a <i>LEDs</i>	83
Figura 5.10 – Espectro de absorção molecular do actinômetro Ferrioxalato Potássio no interior do reator fotoquímico da Rayonet®	83

- Figura 5.11 – Espectro de absorção molecular do actinômetro Ferrioxalato Potássio utilizando 4 *LEDs* de com pico de emissão diferentes.85
- Figura 5.12 – Espectro de absorção molecular do actinômetro Ferrioxalato de Potássio utilizando como fonte de excitação luminosa: *LEDs* com pico de emissão luminosa em 513 nm e lâmpadas fluorescentes com picos de excitação luminosa em 575 nm86

RESUMO

Desenvolvimento de um reator fotoquímico microcontrolado, utilizando diodos emissores de luz (*LEDs*) como fonte de excitação luminosa.

Com a finalidade de contribuir para o desenvolvimento tecnológico de nosso país e suprir a demanda interna de reatores fotoquímicos, vislumbramos a possibilidade de desenvolver um produto nacional.

A premissa para desenvolvimento deste projeto teve como base adquirir conhecimento necessário para dominar a tecnologia empregada na construção e aplicação de reatores fotoquímicos, aperfeiçoar e implementar inovações que o tornem mais versátil e competitivo para atender as demandas atuais do mercado.

Na elaboração do reator foram aplicadas ferramentas apropriadas e recursos computacionais de última geração, que contemplaram todas as etapas de desenvolvimento do projeto: *design* estrutural, eletrônica embarcada e *firmware*. Assim, foi possível construir com precisão um protótipo virtual com todas as prerrogativas de um produto real, viabilizando a construção de um protótipo físico. Dessa forma, conseguimos unir um *design* agradável a uma estrutura funcional que atendesse as necessidades do projeto e uma eletrônica inteligente e eficiente a uma interface simples e intuitiva para o usuário do equipamento.

Com a obtenção de resultados que comprovam não só a equivalência, mas também o aumento na eficiência luminosa através da substituição da fonte de radiação luminosa tradicional das lâmpadas fluorescentes pelas fontes compostas por *LEDs* (Diodos Emissores de Luz), conseguimos implementar e viabilizar uma importante e fundamental inovação a este equipamento com todas as vantagens proporcionadas pela tecnologia dos *LEDs*, tais como:

- ✓ Tecnologia limpa livre de mercúrio e reciclável.
- ✓ Maior eficiência na conversão de energia elétrica em energia luminosa, consequentemente um menor consumo de eletricidade e menor geração de calor.
- ✓ Maior durabilidade da fonte de luz *LEDs*, até 1000 vezes maior quando comparadas as lâmpadas fluorescentes.
- ✓ Implementação de sistemas microcontrolados, promovendo controle de intensidade luminosa, tempo de excitação programado, verificação de temperatura, interface gráfica etc.

Finalizamos este trabalho com a construção de um reator fotoquímico nacional que traz consigo várias inovações tecnológicas.

ABSTRACT

Development of a microcontrolled photochemical reactor, using light emitting diodes (*LEDs*) as excitation light source.

Aiming to contribute to the technological development of our country and meet the domestic demand for photochemical reactors, we have considered the possibility of developing a national product.

The development of this project required the acquisition of knowledge to master the technology employed in the construction and application of photochemical reactors. This process was followed by refinement and implementation of the innovations that would make them more competitive and versatile to meet the demands of today's market.

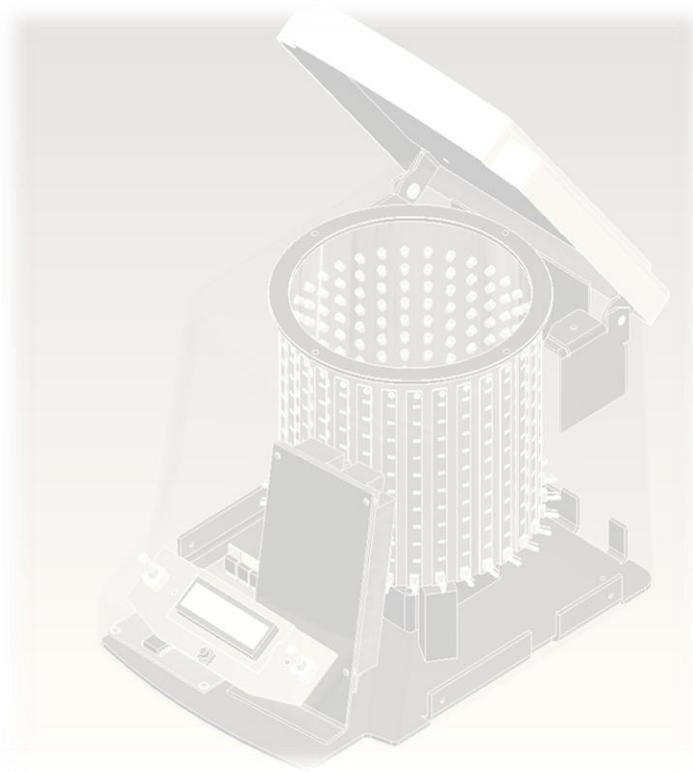
In the elaboration of the reactor, appropriate tools and the latest computing resources, comprising all stages of the project, namely structural design, loaded electronic and firmware were employed. Then it was possible to construct a virtual prototype with all the benefits of a real product, which enabled the construction of a physical one. As a result, the user could benefit from the combination of nice design and functional structure together with smart and efficient electronics and simple, intuitive interface.

Results have proved not only the equivalence, but also the increase in the luminous efficiency through the substitution of the traditional radiation source of the fluorescent light by the *LED* light source (Light Emitting Diodes). So, through the implementation of the *LED* technology to this equipment, important and fundamental innovations were made, as follows.

- ✓ Clean, mercury-free and recyclable technology.
- ✓ Greater efficiency in turning electrical energy into luminous energy, leading to reduced electricity consumption and low heat generation.
- ✓ Greater durability of *LED* light sources, up to 1000 times higher when compared to fluorescent bulbs.
- ✓ Implementation of microcontroller systems, promoting control of luminous intensity, time-programmed excitation, temperature checking, graphical interface etc.

The completion of this project resulted in the construction of a photochemical reactor which will bring a number of technological innovations to our country.

Capítulo 1: Introdução Geral



1 - INTRODUÇÃO GERAL

A motivação para desenvolvimento deste trabalho tem como base adquirir o conhecimento necessário para dominar a tecnologia empregada na construção e aplicação de reatores fotoquímicos, devido à inexistência de qualquer produto similar nacional.

Este trabalho tem como premissa diminuir o *gap* tecnológico de nosso país em relação aos demais, através da construção de um reator fotoquímico, acrescido de novos recursos que o tornem mais versátil e competitivo para atender as demandas atuais de mercado. Como resultado deste trabalho espera-se desenvolver um produto com tecnologia nacional e tecnologicamente mais avançado, tornando-se desnecessária a sua importação.

Outro objetivo deste trabalho é averiguar a possível substituição das fontes de luz (lâmpadas fluorescentes) utilizadas nos equipamentos atuais conforme Figura 1.1 por *LEDs* (Diodos Emissores de Luz).

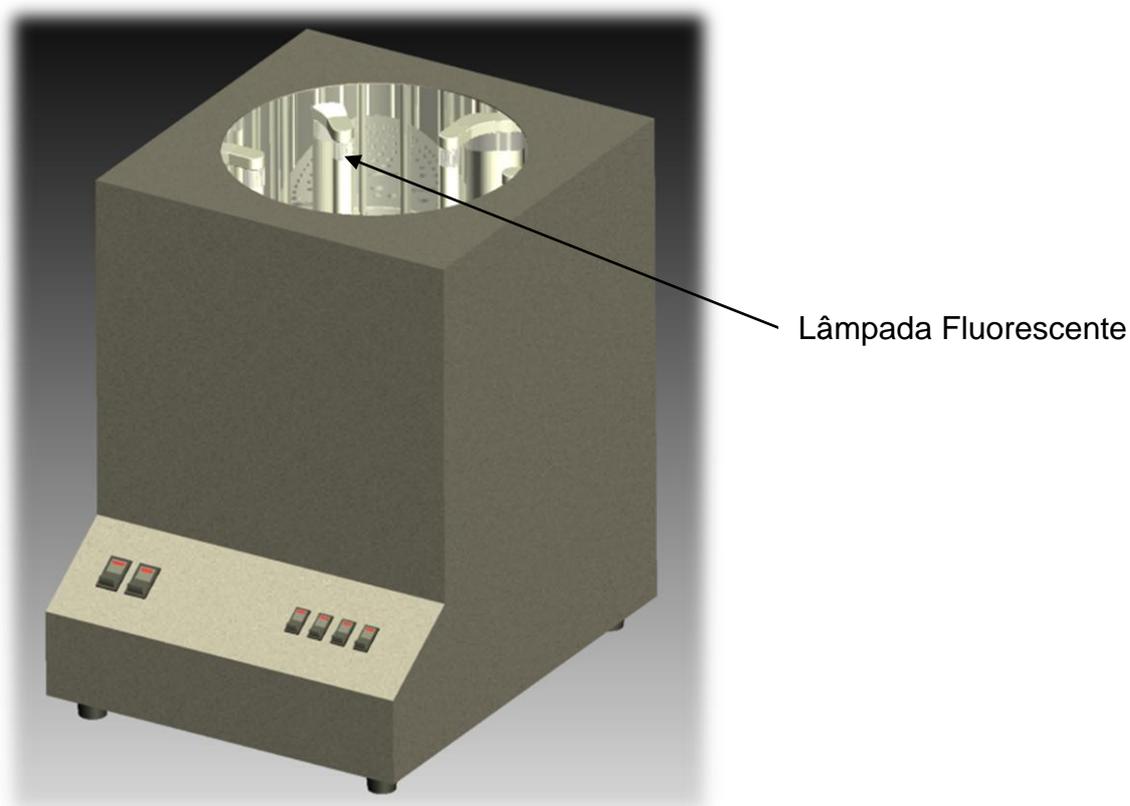


Figura 1.1 – Modelo de um reator fotoquímico comercial

As lâmpadas fluorescentes possuem algumas desvantagens, tais como:

- Apresentam banda espectral larga conforme podemos observar em seu espectro na Figura 1.2. Apesar de termos poucas opções de tipos diferentes de lâmpadas para bandas relativamente diferentes, ainda assim, podemos observar que seu espectro não é muito seletivo.

- Impossibilidade de redução do tamanho físico do equipamento, devido à limitação imposta pelo tamanho das lâmpadas que são encontradas comercialmente.

- Pouca eficiência na conversão da energia elétrica em energia luminosa, resultando parte desta energia em calor, que é prejudicial para algumas reações fotoquímicas, além de proporcionar um maior consumo em eletricidade, que resulta em um custo operacional maior.

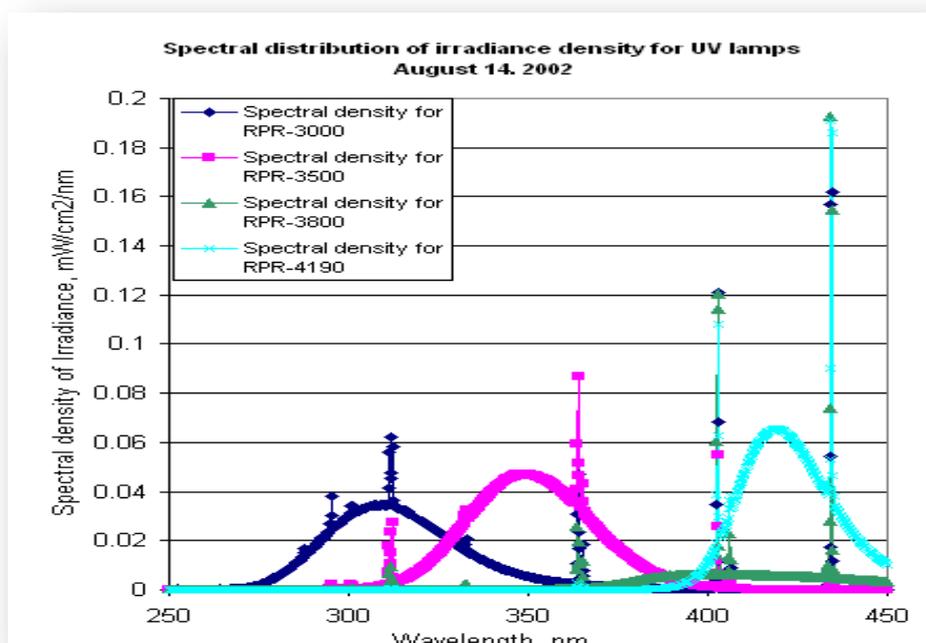


Figura 1.2 – Espectro de Lâmpadas Fluorescentes utilizadas em reatores fotoquímicos (Fonte: www.rayonet.org/graphscharts.htm, 2008)

Uma possibilidade de revertermos estes pontos desfavoráveis das lâmpadas fluorescentes é a substituição das mesmas por *LEDs* (Diodos Emissores de Luz) de alto brilho (Figura 1.3), que possuem inúmeras vantagens tais como:

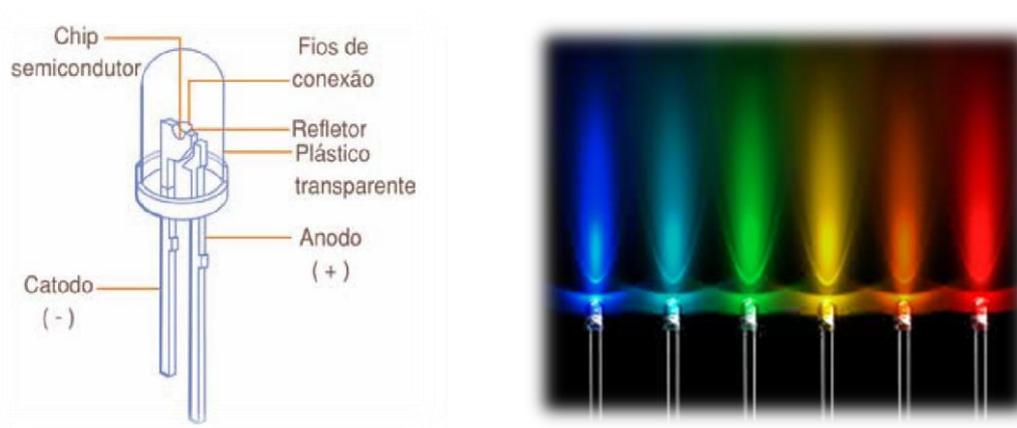


Figura 1.3 – Configuração dos LEDs (Fonte: Revista Saber Eletrônica, 2009)

- Sua banda espectral é bastante estreita conforme podemos observar em seus espectros na Figura 1.4, possibilitando a denominação do que chamamos de fonte de luz monocromática, ou seja, radiação produzida por apenas uma cor. Tal característica possibilita a construção de um reator fotoquímico com comprimentos de onda mais seletivos, eliminando outros comprimentos de onda que não nos interessam e podem influenciar de forma negativa nas reações químicas que dependem de uma energia luminosa quantizada para ocorrer.

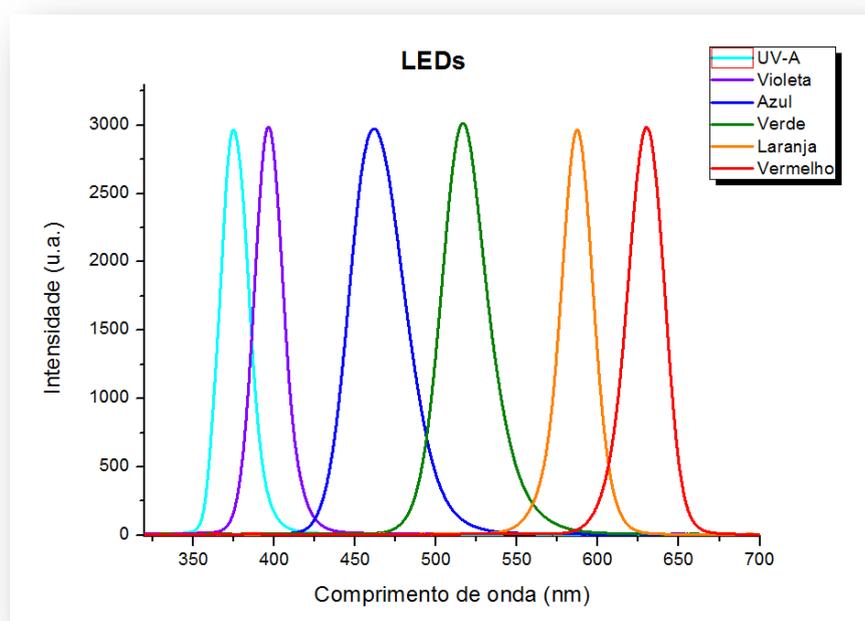


Figura 1.4 – Espectro de Diodos Emissores de Luz (LEDs)

- Possibilidade de construirmos equipamentos com tamanhos flexíveis devido ao tamanho miniaturizado dos *LEDs*.

- Grande eficiência na conversão da energia elétrica em energia luminosa, resultando em pouca geração de calor, consequentemente reduzindo o custo operacional com um menor consumo de energia elétrica.

- Atualmente é possível encontrar no mercado brasileiro uma grande variedade de *LEDs* em todos seus aspectos: comprimento de onda que vai de 250 nm até 4500 nm, com diferentes tamanhos e potências. Outro ponto favorável dos *LEDs* é que seu preço é bastante inferior quando comparado com as lâmpadas fluorescentes especiais utilizadas nos reatores fotoquímicos.

Concretizando a possibilidade de substituição das atuais lâmpadas fluorescentes por *LEDs* que também é alvo desta pesquisa, estaremos fabricaremos um reator fotoquímico nacional com uma significativa inovação tecnológica, passível de ser patentado.

1.1 - Objetivos Gerais

Em linhas gerais o propósito deste projeto é adquirir conhecimento necessário para dominar a tecnologia empregada na construção e aplicação de reatores fotoquímicos, aperfeiçoar e implementar inovações que o tornem mais versátil e competitivo para atender as demandas atuais de mercado, desenvolver e construir um protótipo físico que sintetize esta expectativa.

1.1.1 - Objetivos Específicos

- ✓ Desenvolvimento de um Protótipo Digital (computação gráfica): Criar o *design* gráfico, projetar e desenhar os componentes estruturais em *3D*, simular o funcionamento das partes móveis e eliminar possíveis restrições estruturais, gerar e imprimir desenhos em *2D* dos componentes do projeto, de acordo com as normas específicas de projetos mecânicos, para posteriormente serem confeccionadas fisicamente.

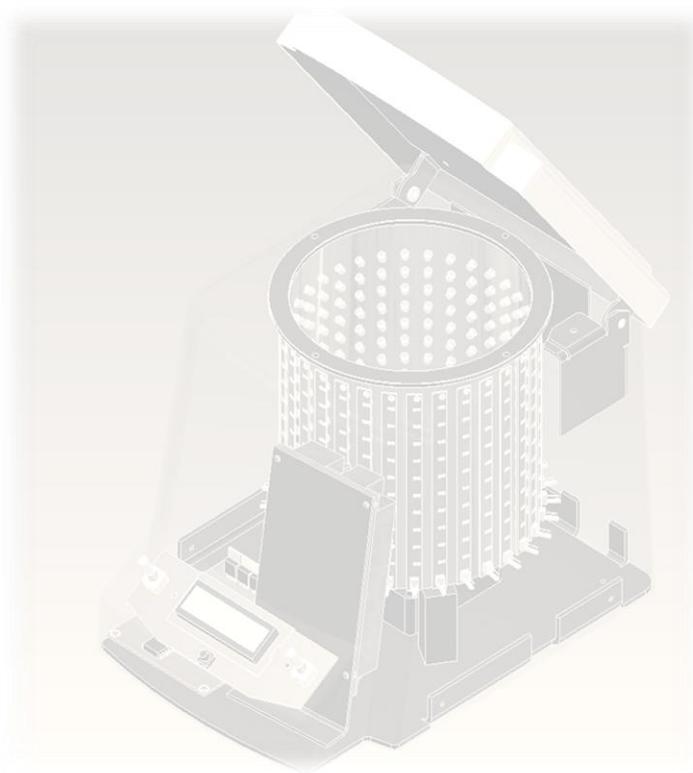
✓ Desenvolvimento da Eletrônica Embarcada (*software* específico): Desenvolver a prototipagem digital integrando todas as partes eletrônicas, desde o cérebro eletrônico do sistema (microcontrolador), passando pela interface gráfica e mecânica que interagem com o usuário, até os componentes discretos do sistema como os *LEDs*, fonte de alimentação etc. Simular computacionalmente este sistema com o intuito de corrigir possíveis falhas, desenvolver o *layout* da placa de circuito impresso de acordo com o projeto estrutural, e finalmente confeccionar a placa de circuito impresso para acomodação dos componentes eletrônicos.

✓ Desenvolvimento do *Firmware* (programa embarcado): Desenvolver um programa em linguagem de programação C para ser gravado na memória do Microcontrolador. Este programa será responsável por todo o gerenciamento do sistema embarcado: desde o controle de todos os periféricos eletrônicos, interação com o usuário, implementação decisões e *feedback* do sistema apresentados por intermédio de um *display* de *LCD* (*Liquid Crystal Display*).

✓ Construção de um Protótipo Físico (construção física): Confeccionar os componentes estruturais e as placas de circuito impresso, executar a montagem e soldagem de todos os componentes (fabricados e comerciais), ajustar e testar as partes e atestar o conjunto.

✓ Aplicação (teste de eficiência): Atestar a similaridade entre o reator fotoquímico convencional e o desenvolvido e quantificar a eficiência luminosa de ambos através de reações fotoquímicas de compostos conhecidos como actinômetros.

Capítulo 2: Fundamentos Teóricos



2 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este capítulo limita-se à apresentação dos principais conceitos necessários ao desenvolvimento deste trabalho. Aqui são descritas as diversas tecnologias utilizadas, desde interações luminosas e princípios de fotoquímica.

2.1 - Radiações Eletromagnéticas ⁽¹⁾

A luz que conhecemos através de estímulos visuais são ondas eletromagnéticas, que são compostas por um campo elétrico variável E , e um campo magnético variável B que estão intimamente ligados: ambos variam em fase, ou seja, quando um deles atinge a intensidade máxima, o mesmo ocorre com o outro e, quando um deles se anula, o outro também se anula. Além disso, os campos E e B são perpendiculares um ao outro e também à direção de propagação da onda que se desloca com velocidade V . Isso nos permite classificar a onda eletromagnética como onda transversal. A Figura 2.1 mostra-nos a disposição dos campos elétricos e magnéticos, direção e sentido de propagação de uma onda eletromagnética. A distância entre dois pontos vizinhos de máximo do campo elétrico ou do campo magnético corresponde ao comprimento de onda λ da onda eletromagnética. O conceito de ondas eletromagnéticas foi postulado por James Clerk Maxwell e confirmado experimentalmente por Heinrich Hertz. Com base nesta descoberta, Maxwell propôs que a luz era uma onda eletromagnética. Este foi um feito notável, pois não só unificava as teorias de eletricidade e do magnetismo, mas também a da óptica.

Portanto eletricidade, magnetismo e luz passaram a ser entendidos como aspectos de um único fenômeno: as ondas eletromagnéticas.

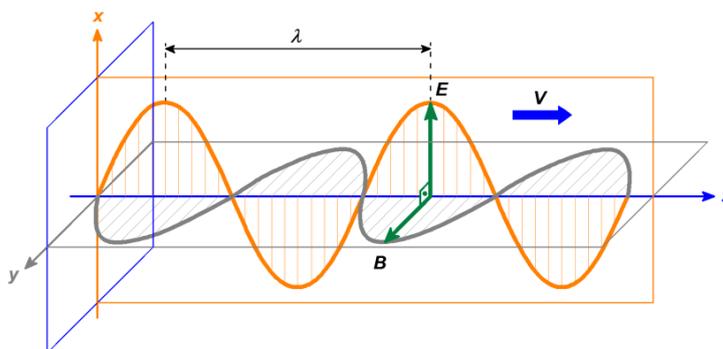


Figura 2.1 – Campo Eletromagnético

2.1.1 - Propriedades da Luz: Onda ou Partícula ⁽²⁾

Todas as observações a respeito da propagação da luz indicam que a luz é uma onda contínua de campos eletromagnéticos oscilantes. Mas quando foram estudados os efeitos da luz sobre a matéria, observaram-se alguns fenômenos inesperados que, aparentemente, contradiziam a idéia de um fluxo contínuo de luz. O que acontece quando a luz incide sobre a matéria?

Se o objeto é transparente, como um vidro de janela, a luz é parcialmente refletida e parcialmente transmitida. Se o objeto é opaco, como um pedaço de carvão, ou parcialmente transparente, como um vidro colorido, uma fração da luz não é refletida nem transmitida. Ela desaparece dentro do objeto. Como a luz é uma forma de energia, ela só pode desaparecer se, de alguma maneira, entregar sua energia à matéria. Esse desaparecimento é chamado absorção da luz.

A energia da luz absorvida tem que aparecer de alguma outra maneira. Sentimos calor quando a luz do Sol é absorvida por nossa pele. Quando a luz é absorvida por alguns metais, sua energia é muitas vezes transferida aos elétrons que, então, adquirem tanta energia que saltam do metal. Esse salto é chamado efeito fotoelétrico, e tem utilidade prática quando desejamos transformar pulsos luminosos em pulsos elétricos. Esse efeito é o que conferiu o Prêmio Nobel a Albert Einstein.

Embora a luz seja uma onda eletromagnética, seu efeito sobre a matéria, sobre nossos olhos, sobre uma célula fotoelétrica, é quantificado. Ela age como se o feixe de luz consistisse de pequenos grãos, todos do mesmo tamanho. Esse fenômeno dá ênfase à dualidade onda-partícula na natureza: os elétrons são partículas que têm propriedades ondulatórias; a luz é uma onda com propriedades de partículas.

Sejamos um pouco mais quantitativos, o quantum de energia de uma onda eletromagnética está relacionado com a frequência da luz pela fórmula de Planck.

$$E = h \cdot \nu \quad (1)$$

Onde:

E = energia;

h = constante de Planck;

ν = frequência da luz;

Apesar de muito pequenos, esses quanta não são quantidades pequenas de energia em comparação com as energias dos átomos. São da mesma ordem de grandeza das energias dos estados quânticos dos átomos. Por exemplo, o quantum de luz amarela (2 elétron-volts) é exatamente igual à energia necessária para elevar o átomo de sódio do estado fundamental ao primeiro estado excitado.

Se um fóton for absorvido por um átomo, ele excita um elétron elevando-o a um alto nível de energia. Se o nível de energia é suficiente, ele pula para outro nível maior de energia, pode até escapar da atração do núcleo e ser liberado em um processo conhecido como fotoionização. Um elétron que descer ao nível de energia menor emite um fóton de luz igual a diferença de energia. Como os níveis de energia em um átomo são discretos, cada elemento tem suas próprias características de emissão e absorção (Figura 2.2).

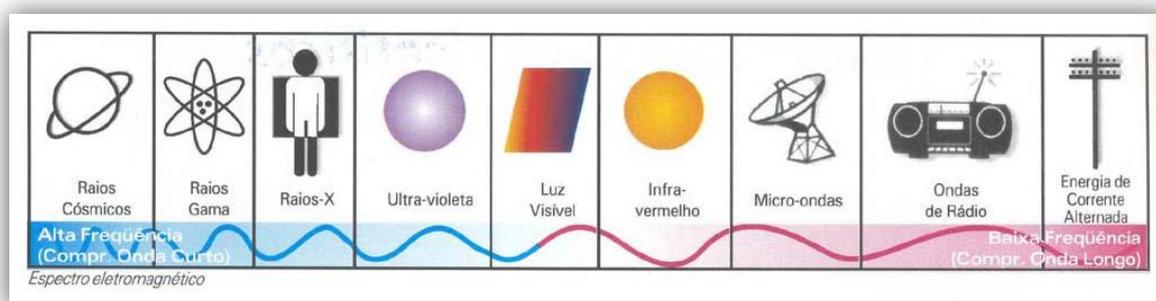


Figura 2.2 – Representação da ordem de grandeza de comprimentos de ondas (Fonte: www.cena.usp.br/irradiacao/principios.htm, 2011)

2.1.2 - Comprimentos de Onda da Luz Visível⁽³⁾

As fontes de luz visível dependem essencialmente do movimento de elétrons. Os elétrons nos átomos podem ser elevados de seus estados de energia mais baixa até os de energia mais alta por diversos métodos, tais como aquecendo a substância ou fazendo passar uma corrente elétrica através dela. Quando os elétrons

eventualmente retornam a seus níveis mais baixos, os átomos emitem radiação que pode estar na região visível do espectro.

A fonte mais familiar de luz visível é o Sol. Sua superfície emite radiação através de todo o espectro eletromagnético, mas sua radiação mais intensa está na região que definimos como espectro visível (Figura 2.3), e a intensidade radiante do sol tem valor de pico num comprimento de onda de cerca de 550 nm. Isso sugere que nossos olhos se adaptaram ao espectro do Sol.

Todos os objetos emitem radiação magnética, denominada radiação térmica, devido à sua temperatura. Objetos tais como o Sol, cuja radiação térmica é visível, são denominados incandescentes. A incandescência geralmente está associada a objetos quentes; tipicamente, são necessárias temperaturas que excedam a 1.000 °C.

Também é possível que a luz seja emitida de objetos frios; esse fenômeno é chamado luminescência. Os exemplos incluem as lâmpadas fluorescentes, relâmpagos, mostradores luminosos, receptores de televisão etc. A luminescência pode ter várias causas. Quando a energia que excita os átomos se origina de uma reação química, é denominada quimiluminescência. Quando ocorre em seres vivos, tais como vagalumes e organismos marinhos, é chamado de bioluminescência. A luz também pode ser emitida quando certos cristais são comprimidos (por exemplo o açúcar), chama-se triboluminescência.

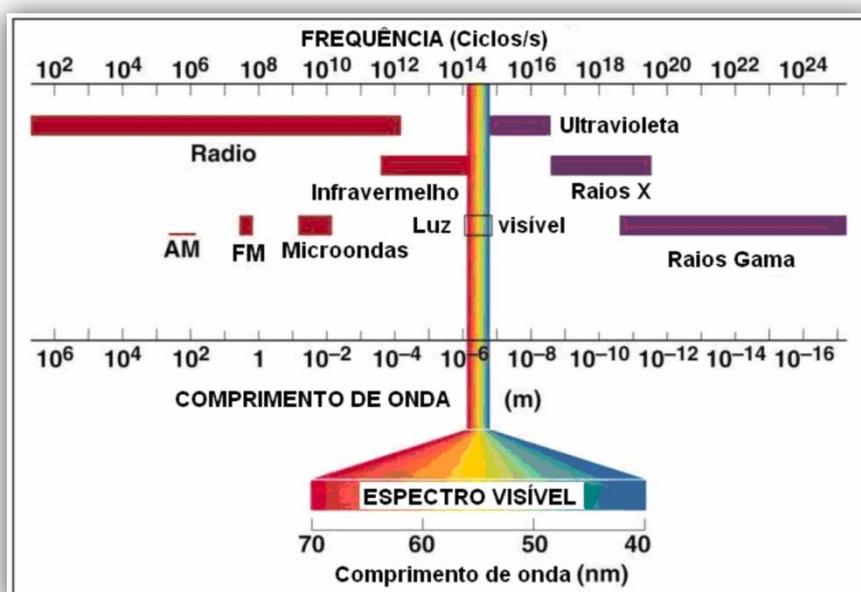


Figura 2.3 – Espectro eletromagnético (Fonte: www.infoescola.com/fisica/espectro-eletromagnetico/, 2009)

2.1.3 - Fontes de Luz

A iluminação pode-se fazer com fontes de luz natural (luz do dia-sol) ou luz artificial (lâmpadas e refletores)(Figura 2.4). Se considerarmos que a luz branca é um conjunto de uma grande variedade de radiações monocromáticas mais ou menos equilibradas em número e intensidade, deveríamos admitir também que as proporções entre as distintas radiações poderiam variar, podendo considerar espectros que contenham maior ou menor proporção de uns ou outros tipos de radiações. Sendo assim a proporção das radiações vermelhas, verdes, azuis etc, das fontes de produção de luz, pode ser diferente para cada destas fontes.



Figura 2.4 – Algumas fontes de luz artificial (Fonte: www.philips.com.br/, 2010)

2.1.4 - Definição e Funcionamento de Lâmpadas Incandescentes

As lâmpadas incandescentes são dispositivos elétricos que transformam energia elétrica em energia luminosa e energia térmica. Thomas Alva Edison, em 1879, construiu a primeira lâmpada incandescente, utilizando uma haste de carvão (carbono) fina que aquecida até próximo ao ponto de fusão passa a emitir luz. Como o filamento de carvão tem pouca durabilidade. Edison começou a fazer experiências com ligas metálicas, pois a durabilidade das lâmpadas de carvão não passava de algumas horas de uso.

Hoje em dia os filamentos geralmente são feitos de tungstênio, metal que só se funde quando submetido à temperatura altíssima (3422 °C). Para evitar que os filamentos entrem em combustão e se queimem rapidamente, remove-se todo o ar

da lâmpada enchendo-a com a mistura de gases inertes, nitrogênio e argônio ou criptônio.

As lâmpadas incandescentes (Figura 2.5) funcionam a baixas pressões, fazendo com que o gás rarefeito funcione como um isolante térmico, já que um gás quando recebe energia, tende a expandir antes de esquentar, e como ele está rarefeito ele se expande, ao invés de esquentar. Mas é claro que como a energia dada a esse gás (aproximadamente 2800 à 3000 °C) é grande, com isto, ele expande ao máximo e depois começa a transmitir a energia a ele dada. Se não houvesse esse mecanismo, não conseguiríamos conter 3000 °C dentro de um globo de vidro sem fundi-lo.

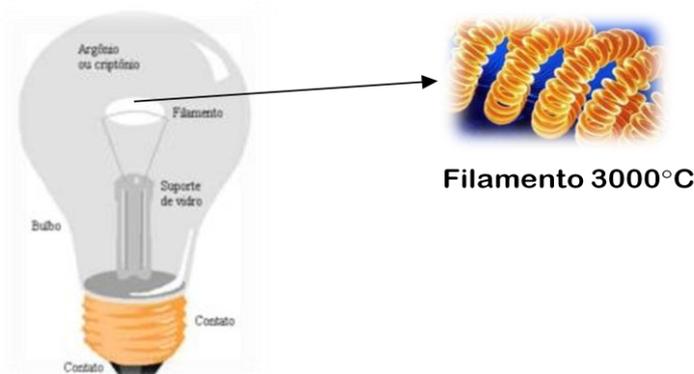


Figura 2.5 – Lâmpada de filamento incandescente (Fonte: www.colegioweb.com.br/fisica/lampada-de-incandescencia.html, 2010)

Características funcionais e estruturais das lâmpadas de incandescentes:

Conversão de energia elétrica em luminosa:	8%
Vida Útil:	1.000 h
Resistente a Choque:	Não
Espectro Seletivo:	Não (Figura 2.6)
Controle da Intensidade:	Sim
Tensão de Operação:	110 a 220 V
Custo Comercial:	Baixo
Custo Operacional:	Alto

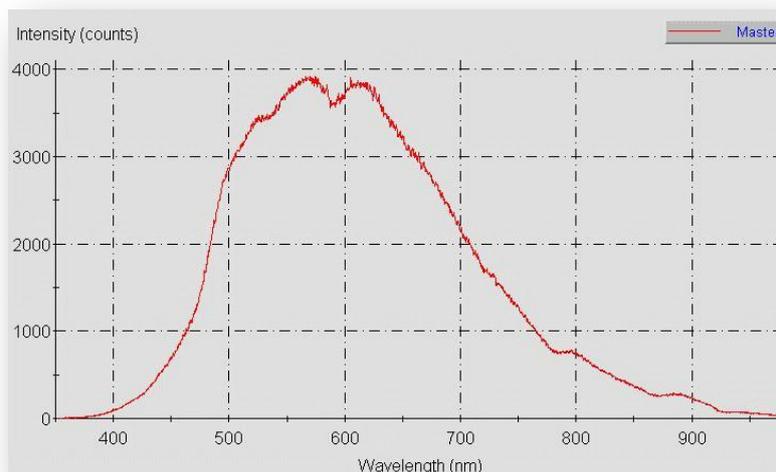


Figura 2.6 – Espectro eletromagnético de uma lâmpada incandescente branca (Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Incandescent_light_bulb, 2010)

2.1.5 - Definição e Funcionamento de Lâmpadas Fluorescentes

As lâmpadas fluorescentes (Figura 2.7) funcionam de modo semelhante aos tubos de descarga de gás néon, possuem um par de elétrodos em cada extremo. O tubo de vidro é coberto com um material à base de fósforo. Este quando excitado com radiação ultravioleta, gerada pela ionização dos gases, produz luz visível. Internamente são carregados com gases inertes à baixa pressão, sendo que as mais comuns utilizam o argônio. Além da cobertura de fósforo existem eletrodos em forma de filamentos nas suas extremidades. A função dos filamentos é pré-aquecer seu interior para reduzir a tensão elétrica necessária à ionização, dando a partida no processo de bombardeamento por íons positivos dos gases no interior do tubo.

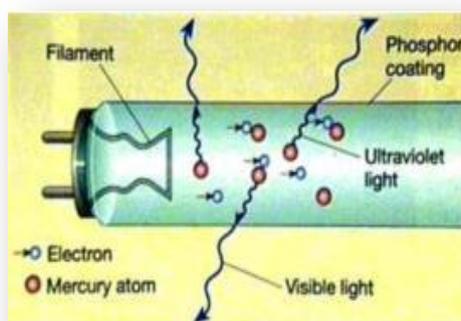


Figura 2.7 – Aspecto operacional interno de uma lâmpada fluorescente (Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescent_lamp, 2010)

Na maioria das lâmpadas fluorescentes que conhecemos sua composição interna é à base de vapor de mercúrio, portanto não condutiva. Deve ser aplicado um gradiente de tensão de algumas centenas de Volts (600 à 1000 V) ao mesmo tempo em que as extremidades são aquecidas. Acontecendo a descarga ionizante, emissão de luz *UV* é produzida, excitando o fósforo da parede do tubo de vidro. Portanto, uma vez ionizado o gás não há mais necessidade de alta tensão entre os extremos do tubo, sendo reduzida para menos de 100 V no caso de lâmpadas de baixa potência e no máximo 175 V em caso de lâmpadas de alta potência.

A intensidade de corrente elétrica que passa através dos gases de baixa pressão emite grande quantidade de radiação *UV* no comprimento de onda de emissão do vapor de mercúrio. Esta é convertida em luz visível pela camada de fósforo que, dependendo da mistura aplicada, dará a tonalidade da coloração emitida.

Uma lâmpada fluorescente (Figura 2.8), para funcionar precisa de dois acessórios extras: O starter (que é mais um relé térmico) e o reator (que é uma bobina para gerar a alta tensão necessária ao arranque e controlar a corrente consumida pela lâmpada). O starter só funciona no ato da ignição da lâmpada, ficando todo o resto do tempo desligado. Até pode ser retirado do circuito, que a lâmpada permanece acesa.

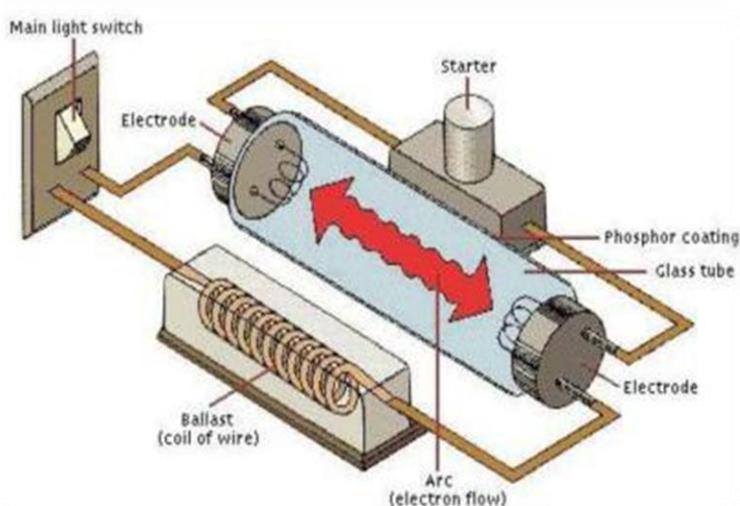


Figura 2.8 – Esquema elétrico necessário para a operação de uma lâmpada fluorescente (Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescent_lamp, 2010)

Características funcionais e estruturais das lâmpadas fluorescentes:

Conversão de energia elétrica em luminosa:	18%
Vida Útil:	10.000 horas
Resistente a Choque:	Não
Espectro Seletivo:	Pouco (Figura 2.9)
Controle da Intensidade:	Não
Tensão de Operação:	100 a 1000 V
Custo Comercial:	Médio
Custo Operacional:	Médio

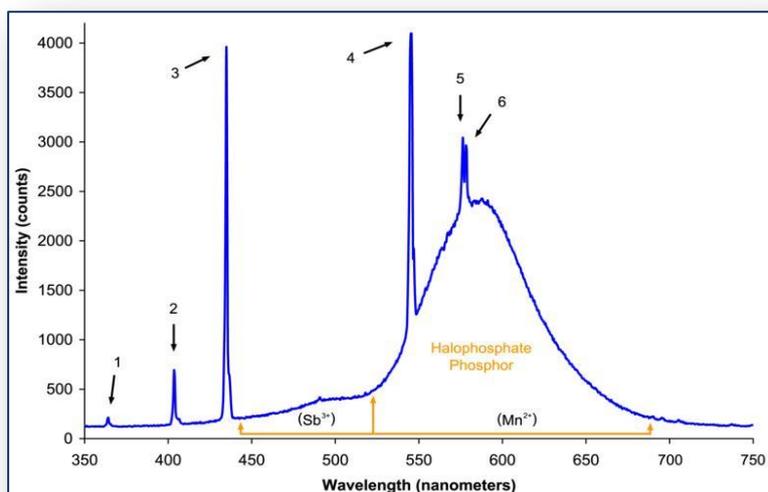


Figura 2.9 – Espectro eletromagnético de uma lâmpada fluorescente branca (Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Fluorescent_lamp, 2010)

2.1.6 - Definição e Funcionamento dos Diodos Emissores de Luz (LEDs)

Diodos emissores de luz *LEDs* (*Light Emitter Diodes*) são pequenos dispositivos sob a forma de luzes pequenas coloridas presentes nos equipamentos optoeletrônicos, brinquedos e em muitas outras aplicações. Os diodos emissores de luz são diferentes dos bulbos ordinários porque não têm um filamento a quebrar ou se queimar, pelo qual geram pouco calor.

Os *LEDs* (Figura 2.10) são diodos que têm a propriedade de produzir luz quando uma determinada corrente elétrica flui através dele. Assim como uma característica intrínseca de qualquer diodo têm a propriedade que deixam fluir a corrente (eletricidade) somente em um sentido e não no outro. Nos termos mais simples, um diodo emissor de luz é uma junção de dois tipos diferentes de materiais semicondutores, esta junção é chamada junção *n-p*. Tanto o material tipo *n* quanto o do tipo *p* são formados pela adição de um número predeterminado de átomos de impureza no material semicondutor alterando significativamente as características do material semicondutor.

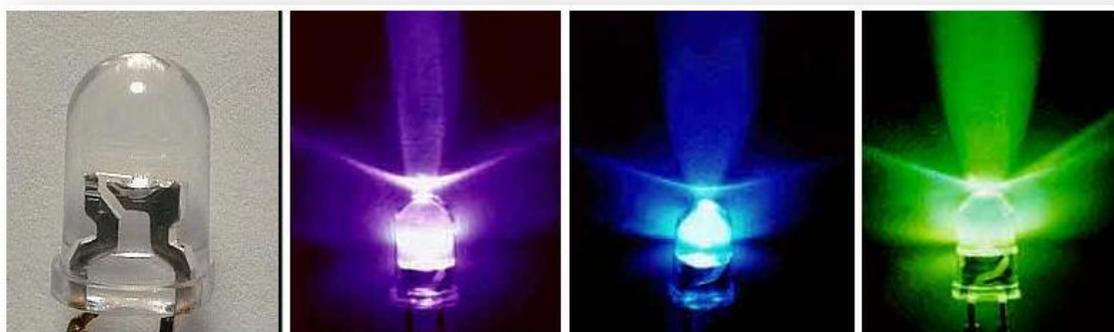


Figura 2.10 – Diodos emissores de luz (*LEDs*) (Fonte: <http://pt.wikipedia.org>, 2010)

O material tipo *n* contém impurezas dispersas com cinco elétrons de valência, como o antimônio, o arsênio e o fósforo. Estas impurezas são chamadas de átomos doadores, porque contribui com um elétron relativamente “livre” para a estrutura. O material tipo *p* contém impurezas com três elétrons de valência, como o boro, o gálio e o índio. Essas impurezas são chamadas de átomos aceitadores, porque o número de elétrons é insuficiente para completar as ligações covalentes da rede, resultando um buraco que irá aceitar rapidamente um elétron. Os elétrons e os buracos podem se deslocar sob efeito de um campo elétrico e, ao se recombinarem, um fóton é produzido.

Portanto o *LED* é um diodo que emite luz quando energizado (Figura 2.11). Em qualquer junção *p-n* polarizada diretamente, existe dentro da estrutura e próximo principalmente da junção, uma recombinação de elétrons e buracos. Esta recombinação exige que a energia do elétron livre não ligado seja transferida para outro estado. Em todas as junções *p-n* do semicondutor, parte desta energia será

emitida na forma de calor e parte na forma de fótons. No silício e germânio, a maior parte é na forma de calor, e a luz emitida é insignificante. Em outros materiais, como Fosfeto de Arsenieto de Gálio (GaAsP) ou Fosfeto de Gálio (GaP), o número de fótons da energia luminosa é suficiente para criar uma fonte de luz considerável.

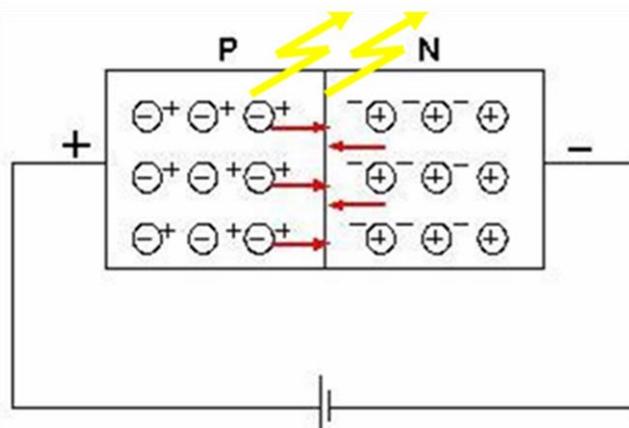


Figura 2.11 – Junção $p-n$ – Polarização direta de um LED (Fonte: <http://wikienergia.com>, 2010)

Em função do tipo de energia que é liberada podem se distinguir dois tipos de recombinação:

- Recombinação não radiante: A maioria da energia de recombinação se libera como energia térmica.
- Recombinação radiante: A maioria da energia de recombinação se libera em forma de luz.

Outra característica dos $LEDs$ é que sua emissão luminosa é praticamente monocromática, com larguras de banda espectral geralmente na ordem de 20nm. A cor da luz emitida pelo LED depende unicamente do material e do processo de fabricação (principalmente da dopagem de impurezas). A Tabela 2.1 apresenta alguns exemplos de materiais utilizados junto com as cores conseguidas:

Tabela 2.1 – Materiais utilizados na fabricação de alguns *LEDs* e seus respectivos comprimentos de onda da luz emitida

Material	Comprimento de onda (nm)	Cor
AsGa	904	Infravermelho
InGaAsP	1300	Infravermelho
AsGaAl	750-850	Vermelho
AsGaP	590	Amarelo
InGaAlP	560	Verde
CSi	480	Azul

Características funcionais e estruturais dos *LEDs*:

Conversão de energia elétrica em luminosa:	40%
Vida Útil:	100.000 horas
Resistente a Choque:	Sim
Espectro Seletivo:	Sim (Figura 2.12)
Controle da Intensidade:	Sim
Tensão de Operação:	2,5 a 5 V
Custo Comercial:	Alto
Custo Operacional:	Baixo

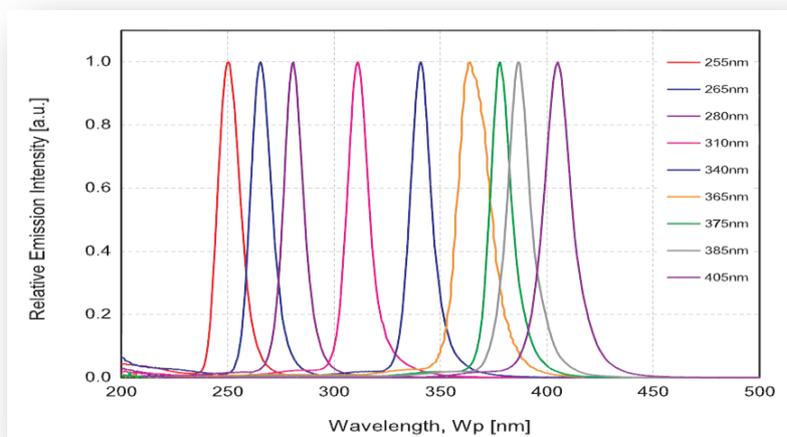


Figura 2.12 – Espectro eletromagnético de diversos *LEDs* (Fonte: www.lighting.philips.com.br, 2010)

2.2 - Fotofísica e Fotoquímica ⁽⁴⁾

A fotoquímica, a princípio pode parecer não se tratar apenas do estudo das reações químicas provocadas pela luz. Na realidade abrange todos os aspectos da química e física de estados eletronicamente excitados da matéria, desde a sua criação, até a sua eventual desativação de volta ao estado fundamental.

Estudos fotoquímicos abrangem:

- Processos de criação de estados excitados como: excitação por radiação eletromagnética, ionizante, quimiexcitação e criação de estados excitados por intermédio de reações químicas altamente exotérmicas.
- Dinâmica de relaxação (fenômeno de “relaxamento” que ocorre devido ao desaparecimento do campo magnético que alinha os núcleos de alguns átomos, fazendo com que os mesmos voltem ao estado anterior de alinhamento) e da redistribuição da energia de excitação entre estados excitados da molécula imediatamente após a excitação.
- Diversos processos de luminescência (emissão de luz por um mineral exposto a algum tipo de radiação) através dos quais os estados excitados decaem ao estado fundamental com a emissão de um fóton, tais como: fluorescência e fosforescência, quimiluminescência, radio luminescência e eletroluminescência.
- Todos os processos que desativam o estado excitado através da conversão da sua energia diretamente em calor.
- Mecanismos de transferência da energia de excitação de uma molécula doadora para uma molécula receptora.
- 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 biomoleculares como substituição ou dimerização e reações de óxido-redução.

A fotoquímica representa um processo de desativação fundamental dos estados excitados. Moléculas eletronicamente excitadas podem sofrer certo número de processos fotoquímicos primários de desativação: rearranjo, formação de radicais, isomerização, ionização etc. Os produtos primários geralmente são formados com um excesso de energia: eletrônica (produto intermediário em seu

estado excitado), vibracional (estado fundamental quente), e translacional. Em muitos casos os produtos finais das reações fotoquímicas são resultados de processos secundários térmicos ou reações “escuras” (reações que não necessitam de luz para ocorrer), os quais são resultados de produtos primários.

Segundo Gogate & Pandit⁽⁵⁾, o mecanismo de radicais livres são iniciados por uma interação de fótons de nível de energia apropriado para algumas espécies de moléculas químicas presentes numa solução, com ou sem a presença de catalisador. Estas reações químicas são conhecidas como reações foto-ativadas.

2.2.1 - Leis da Fotoquímica

Antes de 1817, mudanças fotoquímicas tais como, descoloração de materiais, fotossíntese em plantas, escurecimento de haletos de prata etc, foram observados e estudados quantitativamente, como descritos por Rohatgi & Mukherjee⁽⁶⁾. O estudo das leis matemáticas que regem estes processos foi iniciado por Grotthus e Draper no início do século XIX. Eles observaram que toda a luz incidente não era efetiva e provocava uma mudança química, surgindo assim, o que podemos chamar Princípio da Ativação Fotoquímica:

“Apenas a luz que foi absorvida por uma substância poderá ser efetiva na modificação fotoquímica”

Como mostrado por Braun; Maurette; Olivetos⁽⁷⁾, quando uma reação é irradiada, uma porção (P_a) do fluxo incidente (P_o) é absorvido, uma porção (P_r) é refletida, e uma porção (P) é transmitida,

$$P_o = P_a + P_r + P \quad (2)$$

Os fatores de absorção ($A = P_a / P_o$), reflexão ($R = P_r / P_o$) e transmissão ($T = P / P_o$) dependem do comprimento de onda da luz incidente.

De acordo com a equação constitutiva de Beer-Lambert, em uma reação homogênea isotrópica contendo uma substância simples, irradiada com uma luz monocromática, a taxa de fótons absorvidos (P_a) é dada por:

$$P_o = P \cdot (1 - 10^A) \quad (3)$$

Onde $A = \varepsilon \cdot c \cdot l$ absorção molar da substância, ε é o coeficiente de absorvidade molar, c é a concentração molar da substância e l é o caminho ótico percorrido.

A lei de Beer define que a quantidade de radiação absorvida é proporcional ao número de moléculas que absorvem a radiação, que é a concentração das espécies absorventes. A lei de Beer-Lambert só é aplicada rigorosamente se as interações entre as moléculas absorvidas são fracas.

Stark, em 1908, e Einstein em 1912 aplicaram o conceito do quantum de energia a reações fotoquímicas de moléculas. Enunciaram um princípio que podemos chamar *Princípio de Ativação Quântica*:

“Na etapa primária de um processo fotoquímico, uma molécula é ativada por quantum de radiação absorvido.”

Entre 1912 e 1925, Warburg e Bodenstein propuseram uma relação entre fótons absorvidos e mudança química observada. Moléculas que absorvem fótons ficam num estado excitado e podem se tornar ativas quimicamente. Moléculas excitadas podem perder sua energia por caminhos não químicos, ou alternativamente podem participar de reações químicas de alto rendimento.

Para expressar a eficiência de uma reação fotoquímica, o rendimento quântico ϕ é definido pela Equação 4, a qual pode ser aplicada em qualquer processo, físico ou químico que envolva absorção de luz, o rendimento quântico ϕ é definido como:

$$\phi_{\text{processo}} = \frac{\text{número de moléculas que sofrem proceso}}{\text{número de fóton absorvidos}} = \frac{\text{taxa do processo}}{\text{taxa de Absorção}} \quad (4)$$

2.2.2 - Actinometria

De acordo com o *Glossary of Terms Used in Photochemistry*⁽⁸⁾ um actinômetro é um sistema químico ou um dispositivo físico pelos quais o número de fótons absorvidos de um feixe de luz pode ser quantificado integralmente. Em um actinômetro químico a conversão fotoquímica está relacionada diretamente ao número de fótons absorvidos, porque a ação química da luz no meio permanece ou então há uma mudança reversível da substância química, decaimento ou formação de moléculas e em suas propriedades como: concentração ou propriedades espectrais.

Um actinômetro químico ou dosímetro consiste em uma substância química foto-sensível (fluido, gás, ou sólido) que sofre uma reação foto-induzida (em um 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. A medida da taxa de reação possibilita o cálculo do número de fótons incidentes.

A determinação da conversão para os produtos permite calcular o número total de fótons absorvido pelo volume de gás ou líquido, ou a superfície do sólido que podem ter qualquer forma ou geometria.

2.3 - Reatores Fotoquímicos

Os reatores fotoquímicos podem ser classificados quanto à fonte de radiação, que pode ser natural (de origem solar) ou artificial (utilizando uma lâmpada, por exemplo) e assumir uma infinidade de formas visando o maior aproveitamento possível da luz incidente.

A Tabela 2.2 apresenta algumas vantagens e desvantagens para os reatores que utilizam fontes de luz artificial e solar.

Tabela 2.2 – Características de reatores fotoquímicos que utilizam fontes de luz artificial e solar (Fonte: <http://www.psa.es/webesp/instalaciones/aguas.php>, 2010)

Tipo de Reator	Vantagens	Desvantagens
Reator com luz artificial	<ul style="list-style-type: none"> • Alta eficiência nos processos fotoquímicos, devido à manutenção de irradiação constante e controlada • Maior conversão em menor volume irradiado 	<ul style="list-style-type: none"> • Custo operacional devido ao consumo de energia elétrica • Alto custo das lâmpadas especiais para este sistema.
Reator Solar	<ul style="list-style-type: none"> • Baixo custo operacional. • Fácil operação. • Maior volume irradiado. 	<ul style="list-style-type: none"> • Menor rendimento. • Operação prejudicada quando o dia estiver nublado ou chuvoso. • Pouco controle sobre a irradiação do processo (época do ano, dia, condições atmosféricas).

2.3.1 - Reatores com Fonte de Energia Solar

Os sistemas coletores solares são classificados em função do nível de concentração da radiação, relacionado diretamente à temperatura alcançada pelo sistema ⁽⁹⁾. O fator de concentração de um coletor solar é definido como a relação entre a área de abertura do coletor e a área do absorvedor (no caso de sistemas térmicos) ou reator (no caso de sistemas fotoquímicos). A área de abertura é a área do coletor que intercepta a radiação solar. Os três grupos são: sistemas não concentradores ou de baixa temperatura (até 150°C), sistemas de média (de 150 a 400°C) e de alta concentração (acima de 400°C) (Figura 2.13).

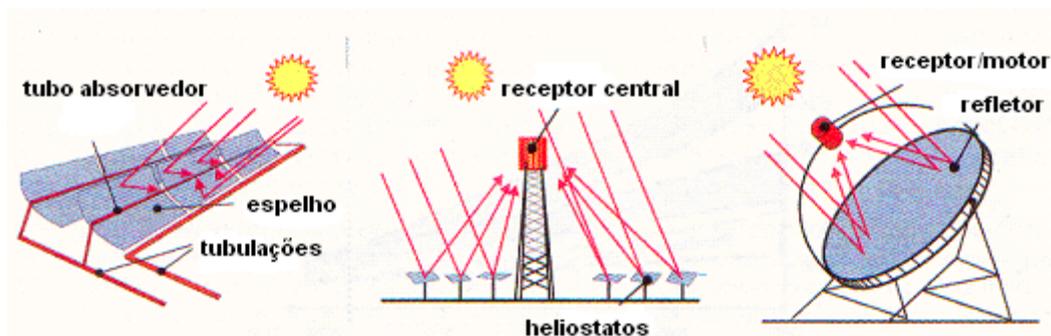


Figura 2.13 - Principais tipos de sistemas coletores solares (Fonte: <http://www.psa.es/webesp/instalaciones/aguas.php>, 2010)

Os coletores solares não concentradores, ou de baixa concentração são geralmente estáticos e não possuem dispositivos de seguimento solar. São orientados para o equador (para o norte no hemisfério sul) e inclinados segundo a localização geográfica (latitude local), para maximizar a captação solar. Suas principais vantagens são a simplicidade e o baixo custo (Figura 2.14).

Os coletores de média concentração, concentram a luz solar entre 5-50 vezes e geralmente são usados com sistemas de seguimento solar em um único eixo (azimutal, com movimento leste-oeste em torno de um eixo orientado na direção norte-sul, ou em elevação, com movimento norte-sul em torno de um eixo orientado na direção leste-oeste) ou em dois eixos. Em qualquer caso, o sistema de seguimento é usado de modo que a área de abertura se encontra sempre perpendicular à radiação solar direta. Os coletores cilíndrico-parabólicos e os coletores holográficos (lentes de Fresnel) estão neste grupo. O primeiro possui uma superfície refletora que concentra a radiação em um receptor tubular situado no foco linear da parábola, enquanto as lentes de Fresnel consistem em superfícies refletoras similares às lentes convexas, que desviam a radiação ao mesmo tempo em que a concentram em um foco linear.

Por sua vez, os coletores de alta concentração têm um único ponto focal e são baseados em parabolóides com seguimento solar, resultando em valores típicos de concentração entre 100 e 1000 vezes. Neste grupo estão incluídos os discos parabólicos, os sistemas de torre central e os fornos solares, usados fundamentalmente para geração de energia térmica.



Figura 2.14 – Reator fotoquímico solar (Fonte: <http://www.psa.es/webesp>, 2010)

2.3.2 - Reatores com fonte de Energia Artificial ⁽¹⁰⁾

Existem diversos tipos de fontes de luz que podem ser utilizadas nos reatores fotoquímicos com irradiação artificial. Essas fontes apresentam diferentes espectros de emissão, potência e geometria. As principais fontes artificiais geradoras de luz são: lâmpadas incandescentes, lâmpadas e tubos fluorescentes e lasers.

A escolha da fonte de luz para uma dada aplicação fotoquímica deve considerar o espectro de absorção da solução, seu estado físico, sua concentração e a massa total de reagente a ser convertida. A distribuição espectral da radiação emitida pela fonte deve ser o mais próximo possível da absorção pelos reagentes. As fontes são caracterizadas pela densidade de potência (potência nominal por unidade de comprimento, em W/cm), pela eficiência da conversão de energia elétrica em energia radiante em um intervalo de comprimentos de onda específico (eficiência radiante), por sua vida útil e estabilidade da potência radiante com a temperatura.

As fontes artificiais de radiação mais comuns utilizados nestes reatores fotoquímicos são as lâmpadas fluorescentes, devido algumas vantagens quando comparadas as lâmpadas incandescentes, tais como: maior eficiência na conversão

de energia elétrica em luminosa, emite pouca radiação infra-vermelha, espectro de emissão mais seletivo e tempo de vida útil 100 vezes maior. Essas lâmpadas usualmente são dispostas de forma que o composto a ser irradiado receba a maior concentração de fótons possível, para isso muitos reatores utilizam placas espelhadas refletoras, ou mesmo são construídos de forma cilíndrica e de paredes internas de material refletor. A Figura 2.15 mostra o esquema de um reator que utiliza uma superfície refletora acoplada à lâmpada.

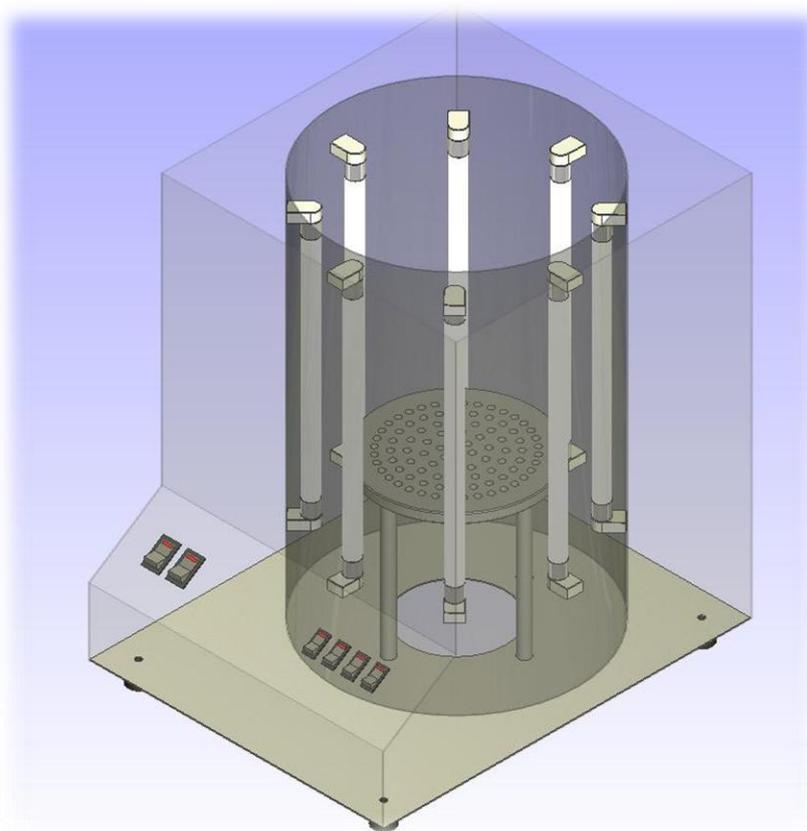
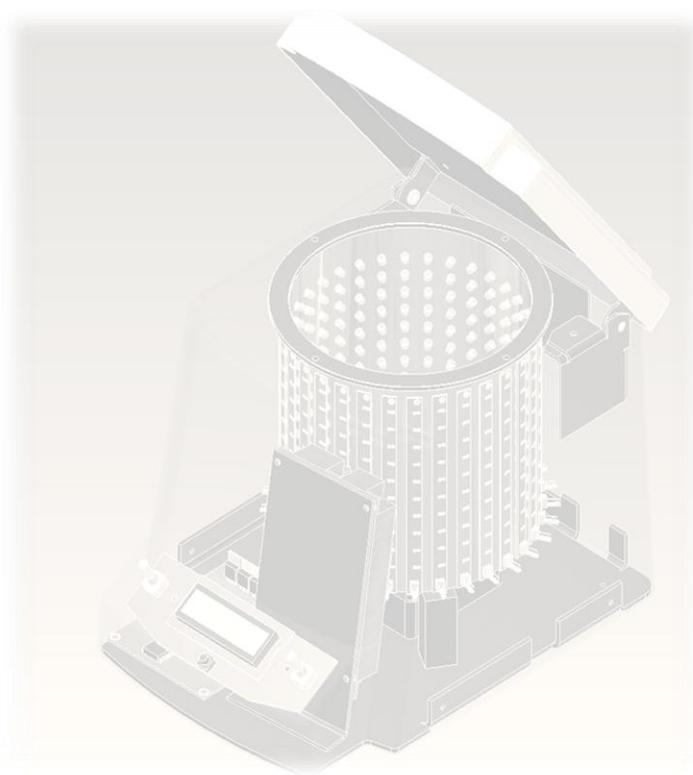


Figura 2.15 – Reator fotoquímico tubular utilizando lâmpadas fluorescentes

Capítulo 3: Desenvolvimento do Protótipo do Reator Fotoquímico

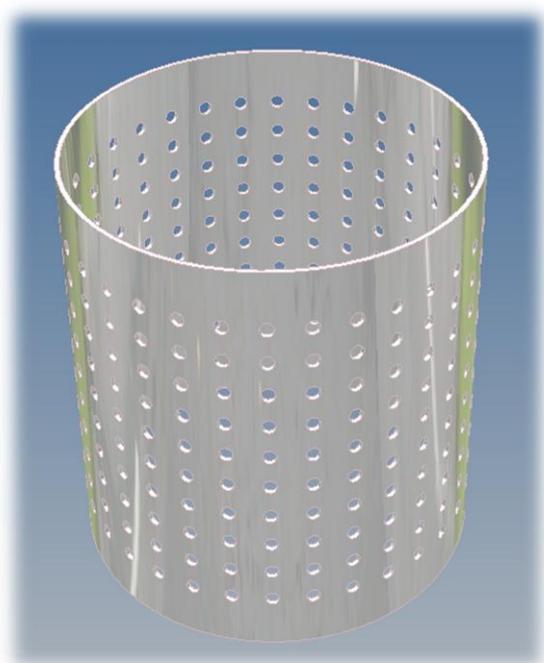


3 - DESENVOLVIMENTO DO PROTÓTIPO DO REATOR FOTOQUÍMICO

Para iniciarmos o processo de desenvolvimento do reator fotoquímico era necessário definirmos algumas de suas características principais. A primeira delas foi à opção de construir um reator que utilize fonte de radiação luminosa artificial, por se tratar de um equipamento portátil de bancada, factível de ser utilizado a qualquer momento, independente da luz solar e das intempéries climáticas.

Uma vez definido por utilizar fonte artificial de radiação luminosa, tínhamos que definir qual delas seria mais viável. Através de comparação das diversas características entre três tipos de fontes artificiais apresentados no Capítulo 2.1.3, optamos por utilizar os Diodos Emissores de Luz – *LEDs*.

Por último tínhamos que definir as dimensões do reator. Com a escolha dos *LEDs* como fonte de excitação luminosa as possibilidades tornaram-se imensas devido ao tamanho miniaturizado destes dispositivos. Optamos por construir um reator de tamanho reduzido conforme Figura 3.1, porém que atendesse a maioria das aplicações rotineiras de um convencional laboratório de pesquisa em química. Fundamentado em óptica geométrica, optamos pelo formato cilíndrico por ter um maior aproveitamento da luz.



Diâmetro: 6" – 152,4 mm

Altura: 148 mm

Quantidade de colunas: 32

Quantidade de furos por
coluna: 10

Quantidade total de
furos: 320

Quantidade de *LEDs* por
comprimento de onda: 40

LEDs com comprimentos
de onda diferentes: 8

Figura 3.1 – Reator cilíndrico para acomodação dos *LEDs*

3.1 - Desenvolvimento de um Protótipo Digital ⁽¹¹⁾

A prototipagem digital (Figura 3.2) possibilita que engenheiros, *designers* e projetistas visualizem e simulem o desenho de um projeto em tempo real, sem a necessidade de protótipos físicos. Utilizando recursos de computação gráfica aplicada às fases conceituais de engenharia, a fabricação de um produto permite atingir um elevado grau de precisão com tempos menores de desenvolvimento do projeto. Na atualidade são enormes as potencialidades das tecnologias de modelagem geométrica disponíveis em diversos *softwares* comerciais. Protótipos virtuais são facilmente construídos e visualizados. As estruturas de dados associadas a estes modelos geométricos são facilmente convertidas para outras aplicações de engenharia e os projetos desenvolvidos podem ser verificados em termos de folgas, interferências e atravancamentos em situações de movimento relativo entre componentes e analisados do ponto de vista estrutural, escoamento de fluídos e transferência de calor.

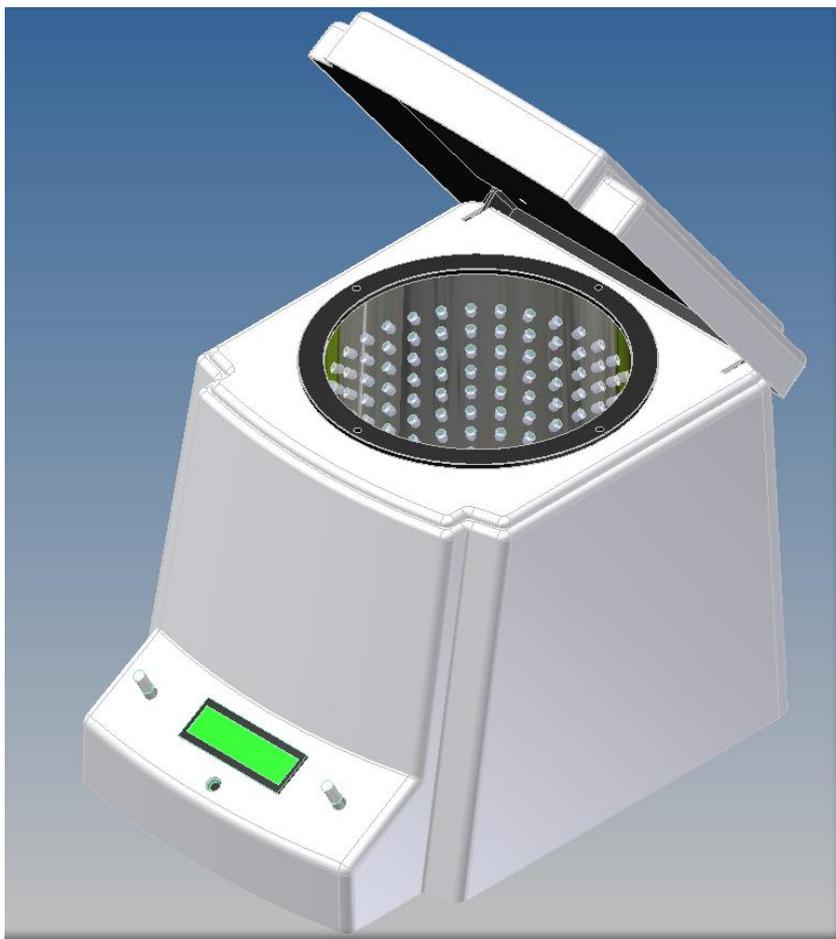


Figura 3.2 – Protótipo Digital do reator fotoquímico a LEDs

3.1.1 - Computação Gráfica – CAD

Desenho assistido por computador ⁽¹²⁾ (DAC) ou CAD (do inglês: *computer-aided design*) é o nome genérico de sistemas computacionais (*software*) utilizados pela engenharia, geologia, arquitetura e design para facilitar o projeto e desenho técnico. No caso do *design*, este pode estar ligado especificamente a todas as suas vertentes (produtos como vestuário, eletroeletrônicos, automobilísticos etc.), de modo que os jargões de cada especialidade são incorporados na interface de cada programa.

Estes sistemas fornecem uma série de ferramentas para construção de entidades geométricas planas (como linhas, curvas, polígonos) ou mesmo objetos tridimensionais (cubos, esferas etc). Também disponibilizam ferramentas para relacionar essas entidades ou esses objetos, por exemplo: criar um arredondamento (filete) entre duas linhas ou subtrair as formas de dois objetos tridimensionais para obter um terceiro.

Uma divisão básica entre os *softwares CAD* é feita com base na capacidade do programa em desenhar apenas em duas dimensões (*2D*) ou criar modelos tridimensionais (*3D*) também, sendo estes últimos subdivididos ainda em relação a que tecnologia usam como modelador de *3D*. Nos *softwares* pode haver intercâmbio entre o modelo *3D* e o desenho *2D* (por exemplo, o desenho *2D* pode ser gerado automaticamente a partir do modelo *3D*).

Existem modelos de *CAD* específicos que simulam as condições de fabricação, ou seja, as ferramentas usadas no desenho são as mesmas disponíveis no chão de fábrica (estes são geralmente chamados programas *CAM* Manufatura auxiliada por computador). Também na arquitetura existem *CADs* específicos que desenham paredes, telhados e outras construções automaticamente. Os *softwares* mais avançados de *CAD* ⁽¹³⁾ usam o chamado modelagem paramétrica, que permite modificações do desenho pela simples entrada de números indicando dimensões e relações entre as entidades ou objetos desenhados.

As capacidades dos sistemas de *CAD* modernos incluem:

- Criação de geometrias convencionais.
- Funções paramétricas *3D* para modelação de sólidos.
- Desenhos automáticos de conjuntos de peças.
- Gerar automaticamente desenhos *2D* a partir dos modelos sólidos *3D*

- Reutilização de *design* de componentes.
- Facilidade na modificação do *design* do modelo e produção de múltiplas versões.
- Gerar automaticamente componentes de *design* Standards.
- Validação e verificação do *design* de encontro às especificações e regras determinadas.
- Simulação de *design* sem a necessidade do protótipo físico.
- Criação de documentação de engenharia, tal como desenhos para maquinação, listas de materiais.
- Importação e exportação de dados com outros formatos de diferentes programas.
- Saída de modelos diretamente para a fabricação.
- Manter as livrarias de peças e conjuntos criados.
- Calcular as propriedades de massa de peças e conjuntos.
- Ajuda na visualização através de uso de sombras, rotação, remoção das linhas escondidas, etc.
- Associação paramétrica Bidirecional (modificações realizadas ao nível de funções são refletidas em todas as informações relacionadas com a mesma; desenhos, propriedades de massa, conjuntos, etc.)
- Verificação de cinemáticas e interferências em conjuntos de peças.

3.1.2 - *Design* Mecânico

O *design*⁽¹⁴⁾ do produto é uma atividade criativa, cujo objetivo é determinar as propriedades formais dos objetos produzidos industrialmente, englobando não apenas características exteriores, mas, sobretudo as relações estruturais e funcionais que fazem de um objeto (ou de um sistema de objetos) uma unidade coerente tanto do ponto de vista do produtor, quanto do consumidor. Os artistas transmitiram suas idéias e seus sentimentos de maneira pessoal, já o *designer* mecânico deve transmitir com exatidão todas as características do objeto que se deseja construir, para alcançar esta perfeição deve seguir regras previamente estabelecidas, chamadas de normas técnicas, assim, todos os elementos do desenho técnico são normatizados.

Foi aplicada muita energia nesta etapa, pois tínhamos a preocupação de criar uma estrutura funcional e ao mesmo tempo agradável do ponto de vista estético para o reator fotoquímico que propusemos construir. O resultado final representado na Figura 3.3, deixou-nos evidentemente muito satisfeitos, pois conseguimos alcançar esta expectativa.



Figura 3.3 – Resultado final do *design* gráfico do reator fotoquímico a *LEDs*

3.1.3 - Projeto dos Componentes Estruturais

Definido o *design* do reator foi preciso projetar os demais componentes mecânicos que compõem o conjunto como um todo. Primeiramente o esqueleto mecânico ou especificamente a estrutura que assegurará a acomodação dos demais mecanismos (Figura 3.4). Em seguida os dispositivos, com funções não estruturais, tais como: buchas, suporte para componentes eletrônicos, sistemas móveis, parafusos, etc. É imprescindível que todos os componentes sejam projetados em

conformidade com as normas mecânicas, para que possam ser confeccionadas posteriormente ⁽¹⁵⁾.

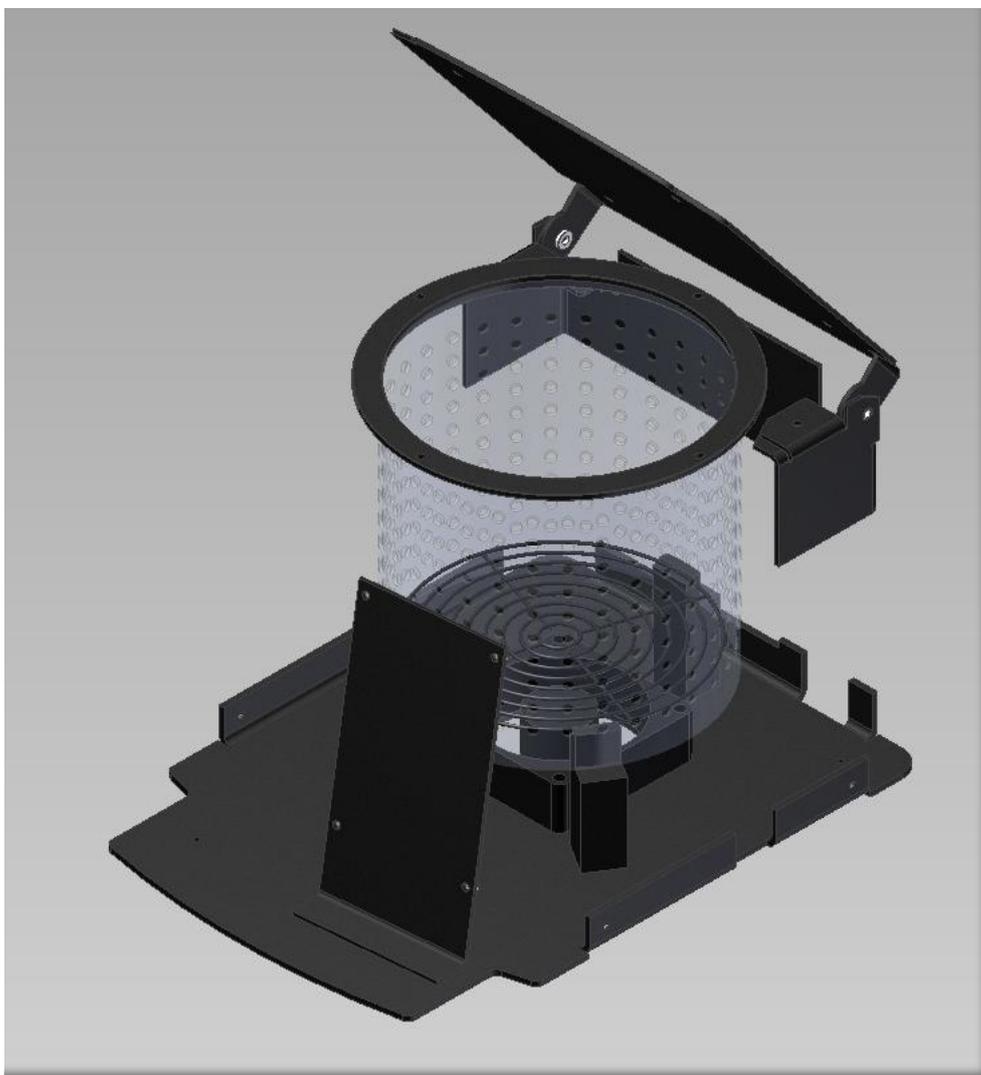


Figura 3.4 – Componentes do sistema estrutural do reator fotoquímico a *LEDs*

3.1.4 - Montagem e Simulação Mecânica

Uma vez criado e desenhado todos os componentes do sistema mecânico, iniciamos o que chamamos de montagem, processo pelo qual são unidos todos os dispositivos que compõem o sistema elétrico e mecânico (Figura 3.5). A partir deste momento entra em cena a Engenharia Auxiliada por Computador ⁽¹⁶⁾ ou *Computer Aided Engineering (CAE)* que é uma ferramenta de trabalho utilizando o computador para dar suporte à engenharia auxiliando-a no desenvolvimento de projetos, por meio de análises predefinidas, tais como: análises estáticas, dinâmicas, térmicas,

magnéticas, de fluídos, acústicas, de impacto e simulações, fazendo do CAE uma ferramenta poderosa para redução de custos de um projeto e minimizando o tempo de lançamento do produto final.

O CAE está sustentado em ferramentas de CAD avançadas, as quais permitem não apenas definir as dimensões do produto concebido, como também outras características, como materiais, acabamentos, processos de fabricação e de montagem e até interações com elementos externos, como forças aplicadas, temperatura, etc.

Assim, pode-se criar protótipos virtuais dos produtos, simulando sobre eles as condições de uso e, assim, efetuar estudos prévios tais como; a estabilidade, a resistência e outros comportamentos. Para estes estudos empregam-se amplas bases de dados e técnicas de análise por elementos finitos, programadas em módulos, que se integram nas ferramentas de CAD/CAE⁽¹⁴⁾.

O CAE pode ser utilizado na elaboração de um projeto, na análise e na avaliação dos níveis do produto, verificando o produto quanto á sua funcionalidade, encaixes e *design*, podendo reavaliá-los; permite verificar se as necessidades são compatíveis com a capacidade de produção; e reduz drasticamente o tempo gasto com cálculos operacionais.

O processo principal do CAE é o método de análise por elementos finitos, mas existem outras como, por exemplo, a simulação mecânica do evento, fluidodinâmica computacional térmica e fluida da análise de fluxo.

A análise de elementos finitos considera que um produto de forma irregular pode ser subdividido em elementos finitos de tamanho menor, que podem ser tratados individualmente por uma fórmula de tensão, sendo o efeito agregado a soma dos efeitos de todos os elementos finitos do objeto. Para simular, através de elementos finitos, o comportamento de um objeto, é necessário modelar-se o produto em três dimensões. A análise por elementos finitos não é restrita apenas a estruturas mecânicas, podendo ser aplicado aos vários problemas sob forma arbitrária, cargas e condições de contorno quaisquer. Outra vantagem do método é a semelhança física entre a malha de elementos finitos e a estrutura real, facilitando a visualização dos resultados da análise.

Há três fases em todas as tarefas do CAE⁽¹⁷⁾:

- Pré-processamento – tem início com a definição do modelo geométrico do objeto e dos fatores ambientais, a partir dos quais se obtêm os dados necessários para analisar o comportamento do objeto. O modelo geométrico pode ser mais ou menos complexo, em função da dificuldade que apresenta a geometria real do objeto, ou da capacidade de processamento disponível. Tipicamente utiliza-se um modelo finito de elemento.
- Processamento, executado geralmente em estações de trabalho;
- Pós-processamento dos resultados, usando ferramentas de visualização.

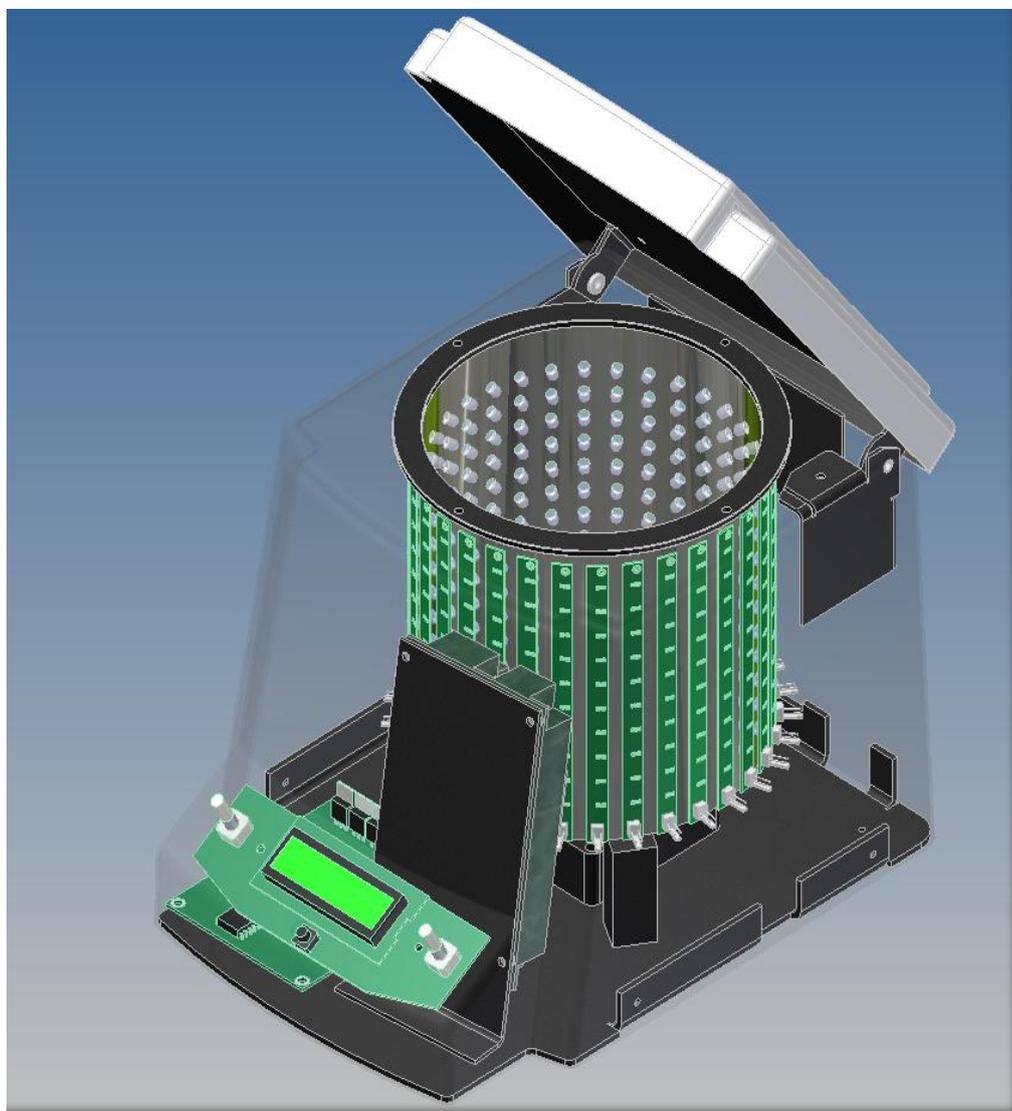


Figura 3.5 – Montagem e simulação estrutural do reator fotoquímico a LEDs

Os sistemas *CAE* têm as seguintes vantagens:

- O tempo e o custo utilizado na realização de um projeto serão menores, pois o melhoramento do produto e as suas possíveis correções podem ser realizados de forma mais rápida e segura com a utilização de computadores.
- Alterações podem ser feitas rapidamente.
- Utilizando um sistema computadorizado, pode-se corrigir e testar um projeto, evitando assim a construção de um protótipo o que demanda muito tempo.
- A utilização de um sistema *CAE* permite a eliminação ou uma significativa redução na quantidade de protótipos de teste a ser construído, reduzido assim o tempo de concepção do produto.
- Com a utilização de um sistema *CAE* a eficiência do projeto é melhorada;
- A realização de cálculos complexos na fase de engenharia por computador aumenta a produtividade, pois agilizando o processo devido à economia de tempo.
- Permite simular o processo de fabricação do produto, reduzindo assim os custos de fabricação do produto na indústria.
- A detecção de erros na fase de engenharia reduz o custo com as correções e o retrabalho na fabricação do produto.
- Um sistema *CAE* permite uma maior confiabilidade e qualidade para o produto;
- Permite um aumento da competitividade.

3.1.5 - Detalhamento dos Componentes Mecânicos

Finalizado o desenho em *3D* do protótipo digital, examinados todos os detalhes de construção com auxílio de recursos de simulação virtual com objetivo de corrigir falhas e erros de projeto. É iniciado o processo de confecção das peças que compõem o projeto⁽¹¹⁾. Para isto, é necessário gerar os desenhos mecânicos em *2D* (Figuras 3.6 e 3.7), constituídos em regras e normas necessárias para que o desenho seja uma linguagem técnica que possa cumprir a função de transmitir ao executor da peça as idéias do projetista, por essa razão é fundamental a aplicação das normas de desenho mecânico, neste caso aplicaram as normas da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnica). Todos os desenhos mecânicos foram gerados não só com a preocupação de transmitir todas as idéias da forma e

dimensões da peça, mas também transmitida uma série de informações como: material a ser utilizado na construção, acabamento de superfícies, tolerância de suas medidas, etc.

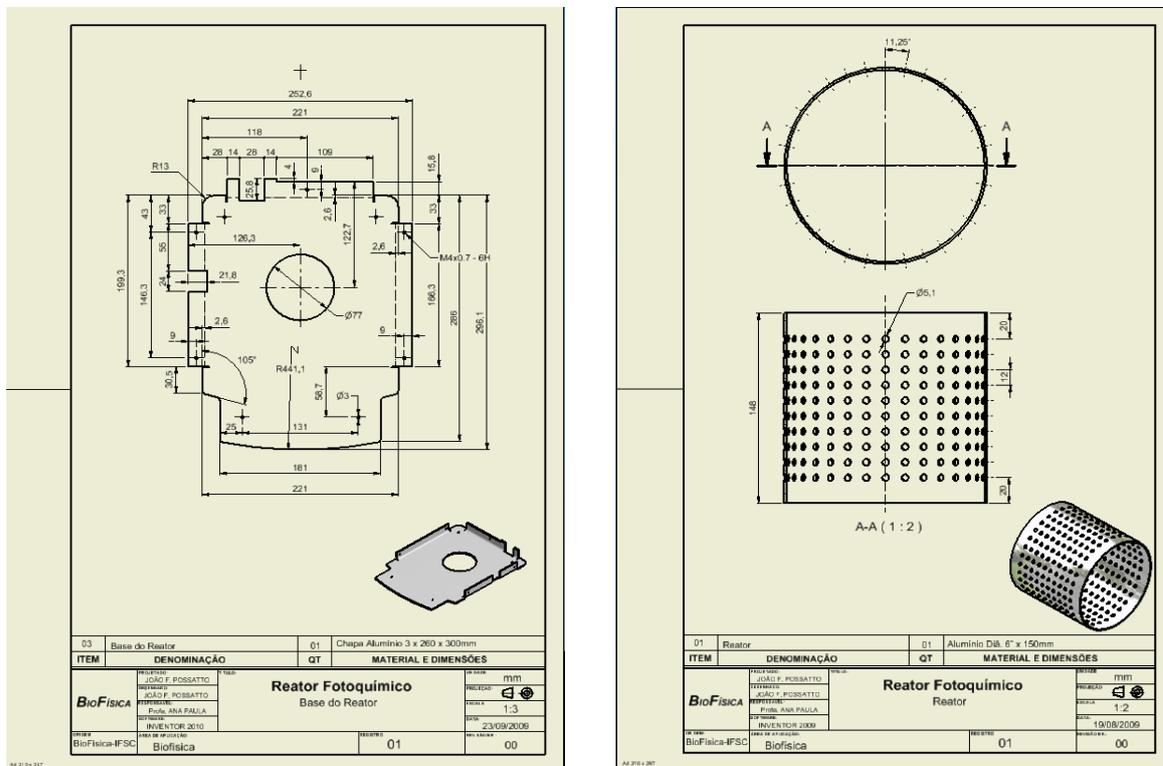


Figura 3.6 – Detalhamento da Base e Cilindro do reator fotoquímico a LEDs

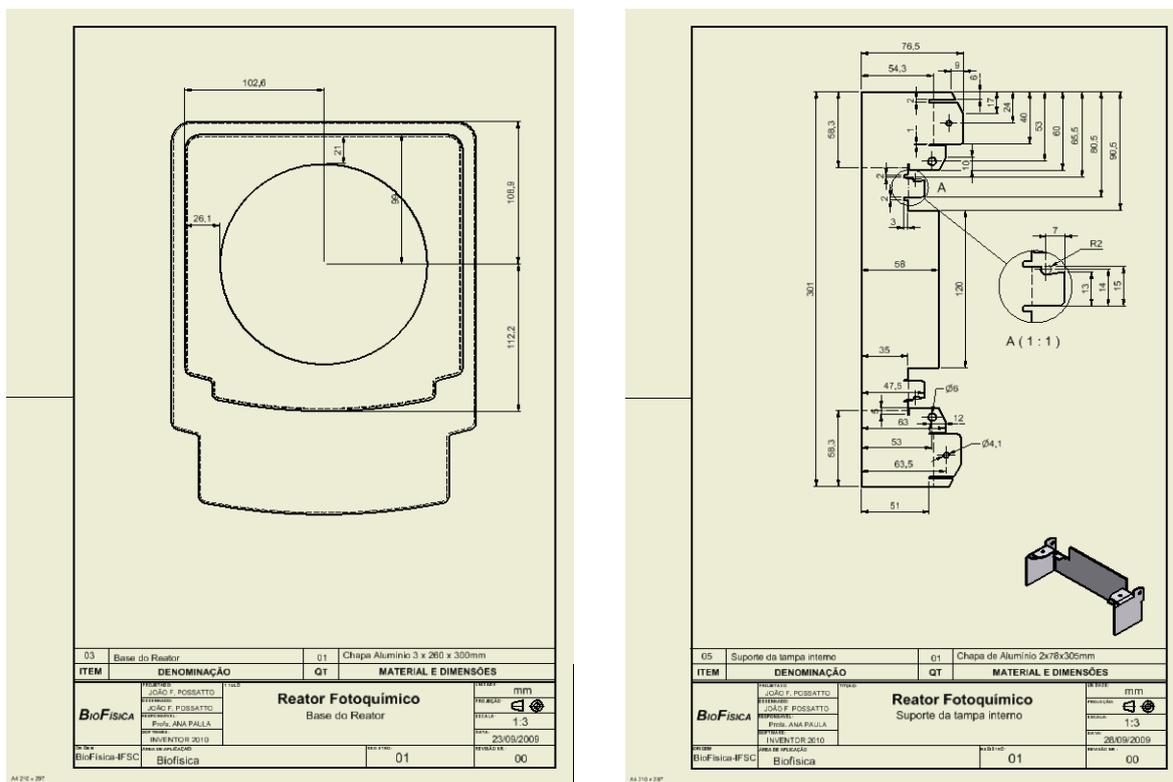


Figura 3.7 – Detalhamento da Fuselagem e Suporte do reator fotoquímico a LEDs

3.1.6 - Processo Termoformagem

Utilizamos o processo de termoformagem para confeccionarmos as partes externas do protótipo físico do reator fotoquímico a *LED*. Esta técnica consiste na utilização de uma chapa ou lâmina termoplástica amolecida pelo calor e forçada contra um molde (Figura 3.8) por meio de pressão adquirindo o seu formato em temperatura controlada (Figuras 3.9 e 3.10).

Peças convencionais, bem como objetos de contornos complexos, podem ser obtidas por calandragem ou por extrusão em matriz plana, podendo-se utilizar qualquer resina plástica.

Existem duas técnicas principais de termoformagem, que são o *Vacuum forming* e o *Drape forming*. A principal diferença entre elas é que na primeira, a lâmina é forçada pelo vácuo contra o molde ou contra a caixa de molde conforme o caso, sendo então, aquecida. No segundo caso, a lâmina presa por garras é colocada na posição de descida, pré-aquecida e forçada contra o molde, aplicando o vácuo. O princípio é o mesmo para as duas técnicas, ou seja, a lâmina é aquecida antes, ou em contato com o molde, e o vácuo aplicado.

Como vantagens sobre o processo de injeção, temos o menor investimento em equipamentos e moldes, além da produção de peças de diferentes espessuras com o mesmo molde. Entretanto, o custo das lâminas é mais alto que o de resinas, e a perda com material é muito alta, devido ao recorte das embalagens. A uniformidade de espessura das paredes também é difícil de ser controlada.

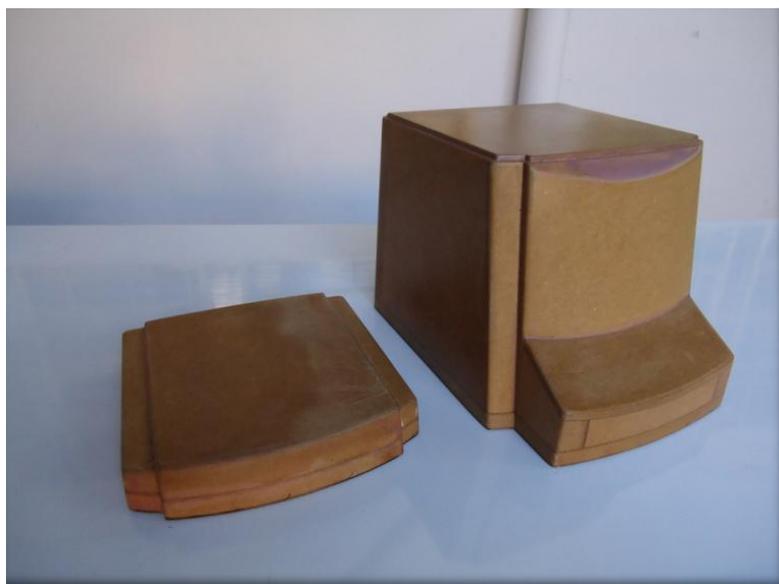


Figura 3.8 – Molde construído em madeira para aplicação do processo de Termoformagem

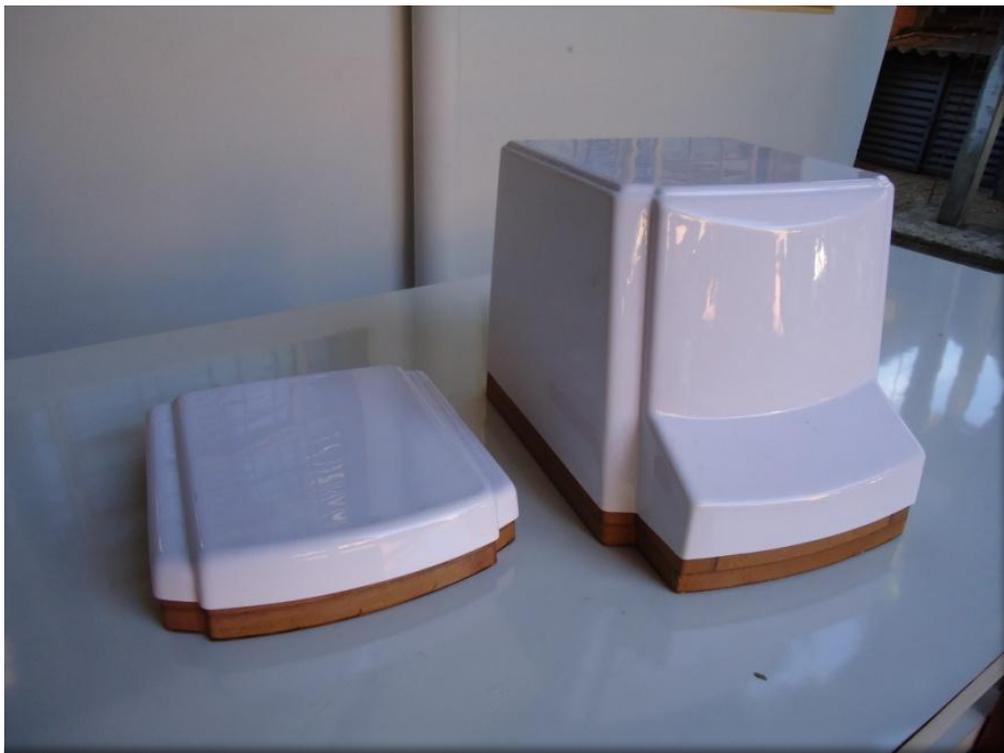


Figura 3.9 – Aplicação do Molde construído no processo de Termoformagem

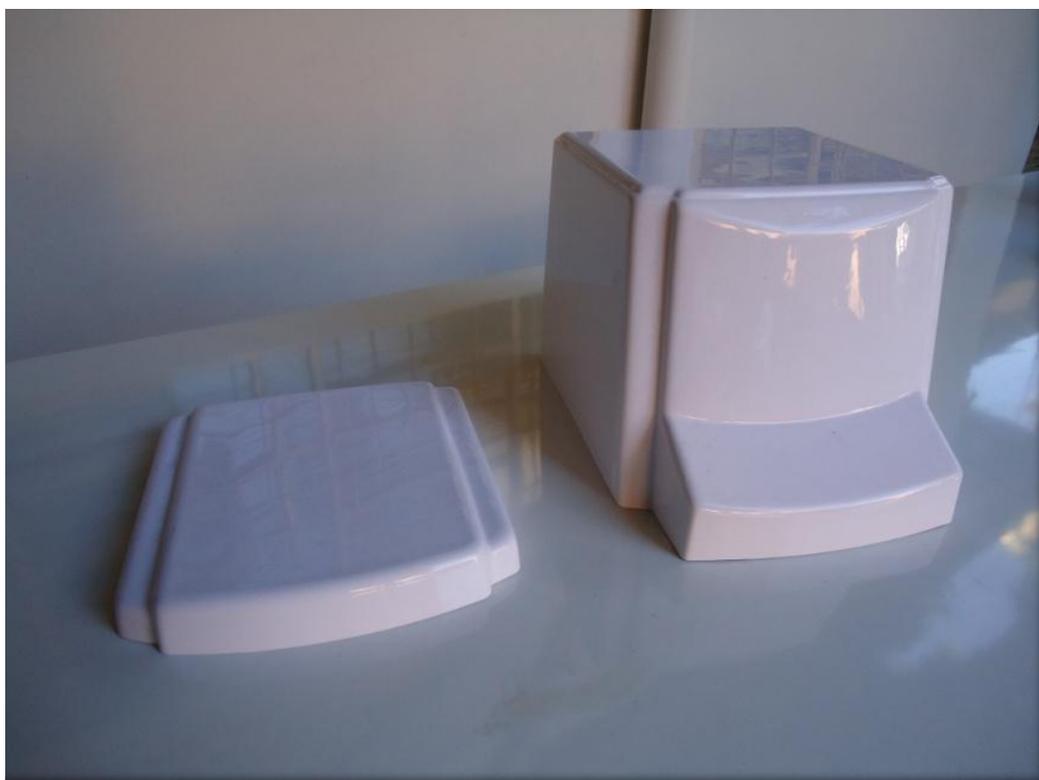


Figura 3.10 – Resultado do Processo de Termoformagem

3.2 - Desenvolvimento da Eletrônica Embarcada ⁽¹⁸⁾

Iniciamos o desenvolvimento do projeto de eletrônica embarcada do reator fotoquímico, com alguns parâmetros previamente estabelecidos, como: utilização de *LEDs* como fonte de radiação luminosa, controle digital de intensidade luminosa, controle do tempo de irradiação, utilização de inteligência artificial com emprego de microcontrolador, onde todos os parâmetros e controles operacionais serão apresentados através de interface gráfica com a utilização de *display* de *LCD* (*Liquid Crystal Display*), utilização de *encoder* digitais para promover a entrada de parâmetros estabelecidos pelo usuário, utilização de fonte chaveada com entrada de tensão automática 110 V e 220 V, utilização de um sensor de temperatura para monitorar a temperatura da amostra e controle de rotação do cooler interno.

3.2.1 - Arquitetura Geral de um Sistema Embarcado ⁽¹⁹⁾

Ao contrário dos *softwares* de propósitos gerais, os sistemas embarcados, não podem simplesmente ser transportados para outro dispositivo e serem normalmente executados sem modificações significativas. Isto se deve principalmente às incríveis variações nas camadas de *hardware*. Os projetos de *hardware* são adaptados para cada sistema embarcado em desenvolvimento, para que os custos sejam reduzidos. Assim, qualquer circuito desnecessário é eliminado ao projeto.

Por definição, um sistema embarcado possui um processador e um *software* que será executado. Entretanto, outras características comuns podem ser levadas em consideração como tempo de desenvolvimento, custo, número de unidades e tempo de vida. Certamente, se possuímos um *software*, precisamos de um local para armazenar o código executável e os dados manipulados em tempo de execução. Este armazenamento se dará através de memórias *ROM* (*Read-Only Memory*) e *RAM* (*Random Access Memory*), respectivamente, embora alguns só possuam uma delas.

Além disso, todos os sistemas devem também conter algum tipo de entrada e saída. Por exemplo, no forno de microondas, o painel para escolha do tipo de comida, tempo, potência, são os parâmetros de entrada, a radiação o controle da temperatura e o sinal sonoro de término a saída. A Figura 3.11 mostra o modelo básico de um sistema embarcado.

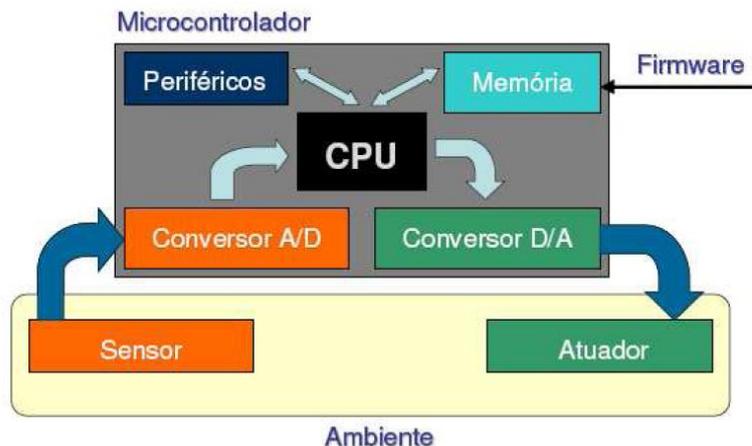


Figura 3.11 – Diagrama básico de um sistema embarcado.

Com a execução de algumas dessas características comuns, o resto do sistema é geralmente único. Esta variação se deve principalmente aos muitos critérios de desenvolvimento. Cada sistema deve satisfazer um conjunto completamente diferente de requisitos os quais podem afetar o sucesso ou defeitos de desenvolvimentos ⁽²⁰⁾.

3.2.2 - Circuitos Integrados ⁽²¹⁾

Além dos dispositivos discretos utilizados na maioria dos sistemas eletrônicos, como: capacitores, diodos, resistores, transistores, etc. Utilizamos também circuitos digitais. Após a invenção dos transistores, as aplicações eletrônicas tornavam-se cada vez mais complexas. Pequenas calculadoras já utilizavam milhares de pequenos transistores. O número desse dispositivo empregado nos circuitos digitais aumentava rapidamente. Com isso veio à necessidade de reduzir a eletrônica envolvida, e desta forma surgiu outra invenção, o circuito integrado (CI), exibido na Figura 3.12.

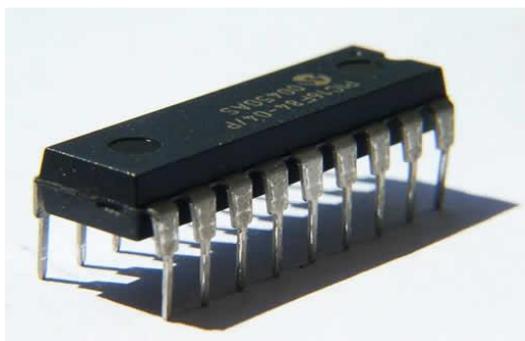


Figura 3.12 – Circuito integrado (Fonte: Microchip Technology Inc.)

A cada novo CI lançado a complexidade das aplicações aumentava exponencialmente, possibilitando aplicações que antes eram quase impossíveis de implementar. Logo vieram os microprocessadores, capazes de executar milhões de instruções por segundo. Atualmente, nota-se a presença dos circuitos integrados na imensa maioria dos equipamentos eletrônicos ⁽²²⁾.

3.2.3 - Microprocessadores e Microcontroladores

De uma forma geral, ambos são circuitos integrados disponíveis nos mais variados tipos de encapsulamentos e destinados ao tratamento de sinais digitais. Primeiro vieram os microprocessadores, substituindo milhões de transistores nos computadores, que chegavam a ocupar um andar de um prédio e após essa invenção diminuíram consideravelmente de tamanho. São usados principalmente para processamentos complexos e possuem alto custo. Dentre algumas aplicações estão presentes nos microcomputadores pessoais, em aparelhos eletrônicos de uso doméstico e nos equipamentos médicos.

Esse circuito integrado não consegue fazer nada sozinho, pois são necessários outros dispositivos externos para que ele se torne útil. É uma memória de programa, que deve conter o programa que será executado pelo microprocessador. Necessita inclusive de barramentos entre memória e o microprocessador, formando uma ligação física entre a memória e o microprocessador (fios e trilhas). No caso de um barramento de dados de 16 bits, haverá 16 fios ou trilhas comunicando os dois. Existe a necessidade também de barramento de endereços, o qual seleciona o endereço em que o dado será lido ou escrito na memória. Desta forma, um microprocessador deve ser acoplado externamente a todos os componentes necessários para o cumprimento da aplicação.

Os microcontroladores, em geral, possuem todos os periféricos necessários num único *chip*. Seu tamanho também é muito pequeno, mesmo contendo vários periféricos como: memórias, barramentos, *timers*, portas de comunicação, conversores de sinais analógicos para digitais, etc. Eles possuem desempenho menor que os microprocessadores, mas são ideais em aplicações que necessitam de menores dimensões, tempo e custos.

Esse dispositivo é amplamente usado em automação industrial, residencial, eletrodomésticos, brinquedos eletrônicos e em qualquer situação em que seja necessário o controle de um dispositivo de sinais eletrônicos. Por exemplo, num elevador, quando alguém aperta o botão para ir até um andar específico, o microcontrolador recebe essa informação como um dado de entrada, interpreta-o e aciona os motores do elevador até aquele andar, parar e abrir as portas.

3.2.4 - Microcontrolador PIC18F4520⁽²³⁾

Diferentemente do reator fotoquímico convencional, em que o único recurso eletrônico é ligar e desligar as lâmpadas, optamos por construir um dispositivo inteligente, capaz de interagir com o usuário; implementando decisões e fornecendo dados do sistema, controlar periféricos e tomar decisões. Para viabilizar a implantação desta eletrônica inteligente é necessária a utilização de um microcontrolador. Atualmente há no mercado diversos fabricantes com uma enorme variedade destes dispositivos em seus portfólios. Decidimos pela utilização do microcontrolador PIC18F4520 fabricado pela empresa *Microchip Technology*®, por atender as necessidades de projeto e pela facilidade de encontrá-lo no mercado nacional.

A família de microcontroladores PIC®, são divididos em séries, especificamente as séries PIC10, PIC12, PIC16 e PIC18 são compostas por microcontroladores de 8 bits, enquanto as séries PIC24, dsPIC30, dsPIC33 são compostas por microcontroladores de 16 bits. Os microcontroladores das séries dsPIC30 e dsPIC33 têm integrada uma máquina *DSP*⁽²⁴⁾ (*Digital Signal Processor*) permitem que seja utilizado processamento digital de sinais. Recentemente foi lançada a série PIC32 que é composta por microcontroladores de 32 bits.

A partir da série PIC18, a arquitetura *RISC* (*Reduced Instruction Set Computer*) foi otimizada para obter alta performance com a utilização de compilador C. O microcontrolador PIC18F4520, conta com 32Kx16 de memória de programa, 1536x8 de memória *RAM*, 256x8 de *EEPROM* (*Electrically-Erasable Programmable Read-Only Memory*), capacidade para operar em até 40MHz de frequência de *clock*, além de vários periféricos como os módulos *Timer0*, *Timer1*, *Timer2* e *Timer3*, conversor A/D (Analogico/Digital), módulo comparador, módulo *CCP1* (*Capture, Compere e PWM*) e *CCP2*, Módulo de detecção de alta e baixa voltagem, *Master*

Syncomos Serial Port, Parallel Slave Port e USART (Universal Synchronous Asynchronous Receiver Transmitter), este microcontrolador constitui uma ótima opção para aplicações de média e alta complexidades, reduzindo significativamente o tempo de desenvolvimento quando se agregam as facilidades que a linguagem C proporciona no desenvolvimento dessas aplicações. A Figura 3.13 mostra a arquitetura interna do PIC18F4520.

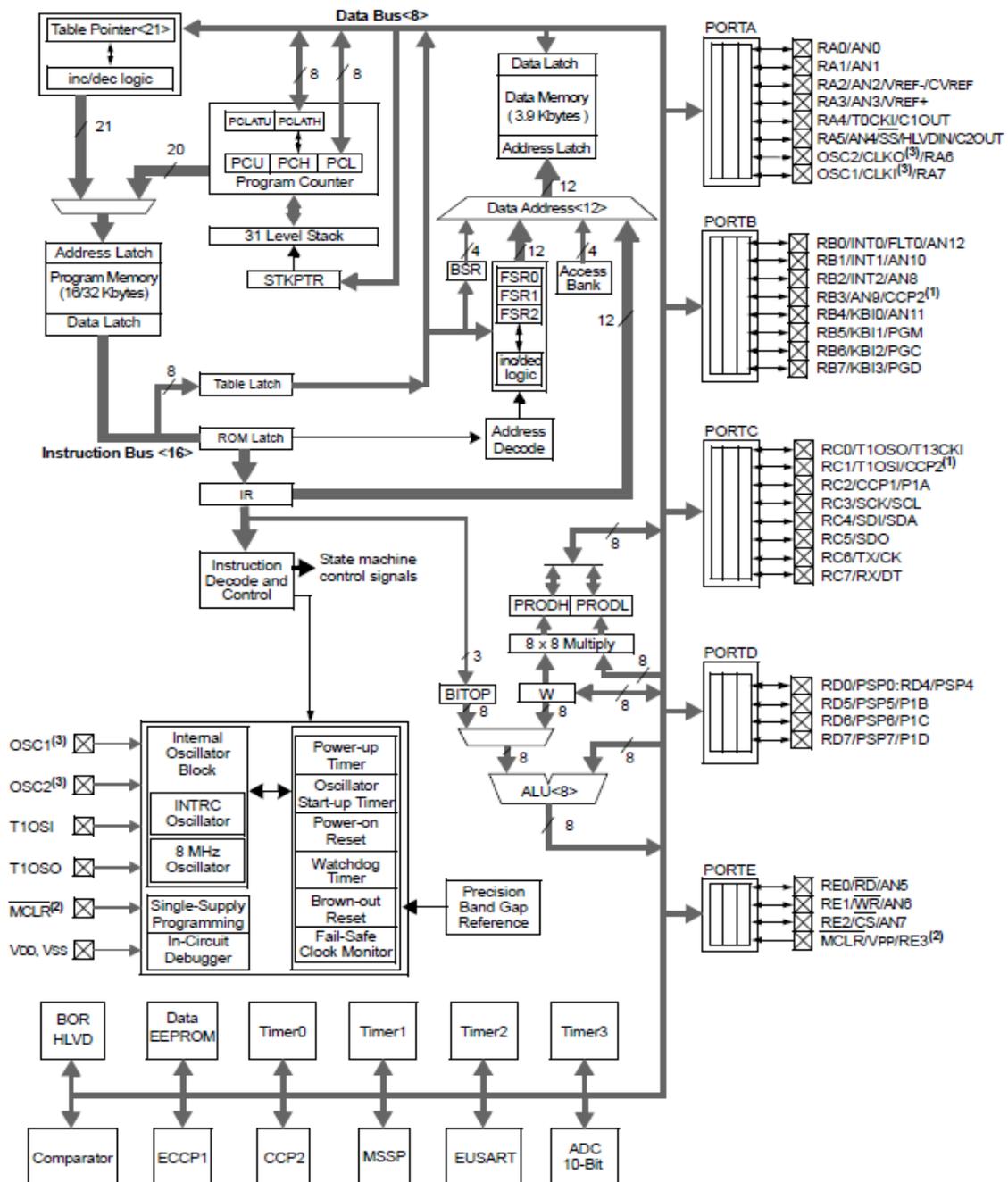


Figura 3.13 – Arquitetura interna do PIC18F4520 (Fonte: Microchip Technology Inc.)

O PIC18F4520 possui algumas características que contribuem significativamente para seu alto desempenho e conseqüentemente, denotam a sua superioridade sobre os microcontroladores das series inferiores. Algumas destas características são apresentadas a seguir:

- Capacidade de executar até 10 milhões de instruções por segundo (10MIPS).
 - Até 40 MHz de sinal de *clock*.
 - De 4MHz a 10MHz de sinal de *clock* com *PLL (Phase-Locked Loop)* ativo.
- Instruções de 16 bits de tamanho.
- Níveis de prioridade e tratamento de interrupções.
- Multiplicação por *hardware* entre operadores de 8 bits em um único ciclo de instrução.
- Set de instruções estendidos.
- Modos de gerenciamento de energia.

Como relação aos periféricos vale à pena destacar algumas características que somadas as já citadas, dão ao microcontrolador PIC18F4520 robustez e flexibilidade.

- Capacidade de corrente de 20mA.
- Três pinos de interrupção externa.
- Módulo temporizador/contador *Timer0* de 16 bits.
- Módulo temporizador/contador *Timer1* de 16 bits.
- Módulo temporizador *Timer2* de 8 bits.
- Módulo temporizador/contador *Timer3* de 16 bits.
- Treze canais de conversores A/D de 10 bits.
- Dois módulos *CCP (Capture/Compare/PWM)*
- Módulo de detecção de alta e baixa tensão.
- Módulo *MSSP (Managed Security Service Provider)* podendo operar nos modos *I²C (Inter-Integrated Circuit)* e *SPI (Serial Peripheral Interface Bus)*.
- Módulo *USART* com endereçamento avançado com suporte para RS232, RS485 e LIN1.2.
- Módulo *PSP (Parallel Slave Port)*
- Dois comparadores analógicos com entradas multiplexadas.

O PIC18F4520 possui 40 pinos que contém cinco *Ports* de *I/O* (*Input/output*) identificados como *Port A*, *Port B*, *Port C*, *Port D* e *Port E*, Com exceção dos pinos de alimentação *VDD* (*Positive supply voltage*) e *VSS* (*Negative supply, ground*), todos os outros pinos são multiplexados com outras funções. A Figura 3.14 mostra a pinagem do PIC18F4520. Observe que *Port A*, *Port B*, *Port C* e *Port D* possuem oito pinos cada, respectivamente (RA0:RA7), (RB0:RB7), (RC0:RC7) e (RD0:RD7) e o *Port E* possui apenas 4 pinos (RE0:RE3). Somando todos os pinos de *I/O* disponíveis chegamos ao valor de 36, a indicação de cada pino apresenta as funções que ele pode assumir, lembrando que somente pode ser ativada uma função de cada vez.

40-Pin PDIP

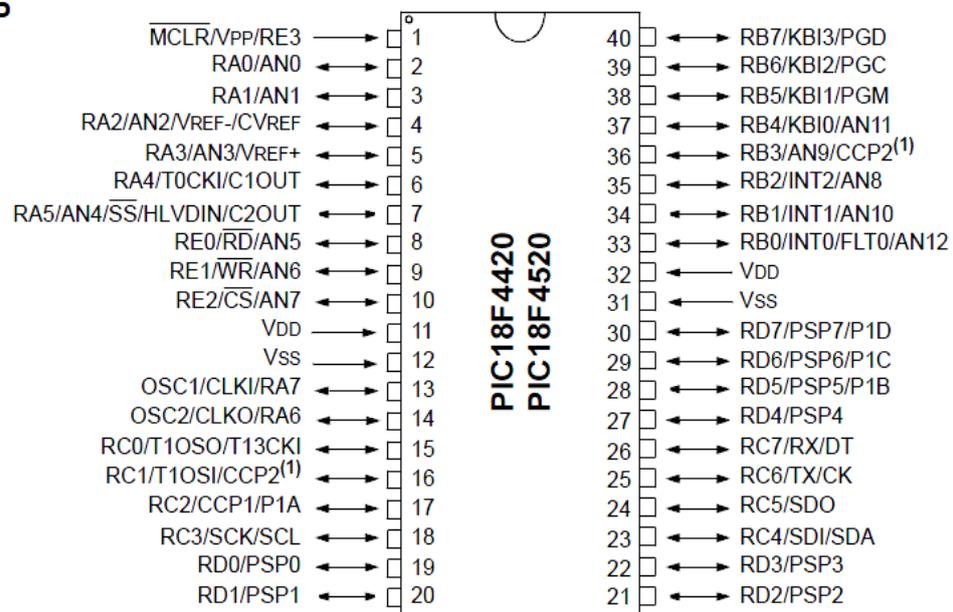


Figura 3.14 – Pinagem do microcontrolador PIC18F4520 (Fonte: Microchip Technology Inc.)

3.2.5 - Saída de Dados e Interface Gráfica através de um *Display* de *LCD* (*Liquid Crystal Display*)⁽²⁵⁾

Com a preocupação de utilizar uma interface de saída que apresente, de forma clara e objetiva os dados do sistema para o usuário do equipamento, optou-se por utilizar um módulo *LCD* alfanumérico, capaz de mostrar caracteres *ASCII* (*American Standard Code for Information Interchange*), símbolos, além de alguns caracteres símbolos especiais criados pelo usuário. A interface entre o microcontrolador e o *LCD* alfanumérico é bastante simplificada, uma vez que ele

possui um controlador interno capaz de reconhecer um conjunto de instruções predefinidas por meio de uma comunicação de quatro ou oito linhas de dados e três de controle. O *display LCD 2x16* (duas linhas e dezesseis colunas) (Figura 3.15) foi adotado para este projeto, pois é um dispositivo bastante disseminado e o mais utilizado em equipamentos eletrônicos, configurando-se em uma opção prática de apresentar uma grande quantidade de dados de forma relativamente simples e barata.



Figura 3.15 – *LCD 2x16* utilizado no reator fotoquímico a *LEDs*

3.2.6 - Entrada de Dados e Interface com Usuário

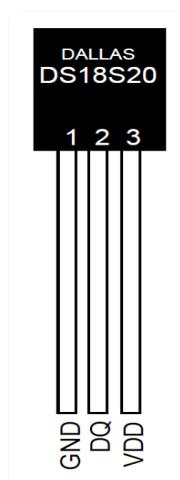
Com a finalidade de promover uma interface o mais simples possível para proporcionar ao usuário entrar com os parâmetros do sistema de forma simplificada e intuitiva, procuramos diminuir ao máximo o número de botões e chegamos à configuração de dois potenciômetros digitais (*encoder* digital) e um botão de liga/desliga, conforme Figura 3.16. Atualmente os potenciômetros digitais estão praticamente extinguindo os potenciômetros analógicos, que são dispositivos cuja resistência pode variar de acordo com o giro de um cursor. Podemos notar a presença dos potenciômetros digitais em vários aparelhos que estão em nossa volta, como, por exemplo, no controle de volume dos equipamentos de som, nos monitores de computador, impressoras, telefones, etc. Ele possui uma vantagem muito grande em relação ao seu “irmão” mais velho, pois tem um desgaste mecânico muito menor e a possibilidade de ser reconfigurado todo vez que o equipamento é desligado e ligado novamente voltando ao setup inicial do equipamento.



Figura 3.16 – Interface para entrada de dados do reator fotoquímico a LEDs

3.2.7 - Sensor de Temperatura

Com a preocupação de obtermos um *feedback* da temperatura do compartimento de amostra, resolvemos instalar um sensor de temperatura na base. Escolhemos o sensor DS18S20⁽²⁶⁾ (Figura 3.17) de alta precisão, da *Dallas Semiconductor*®. As vantagens de utilizar este dispositivo é que ele vem calibrado de fábrica e sua interface com o microcontrolador é relativamente simples, fornecendo a temperatura na faixa de medição -55 a 125°C, com precisão de 0,5 graus toda vez e, que é solicitado pelo microcontrolador.



Range: -55°C a +125°C

Precisão: 0,5 °C

Figura 3.17 – Sensor de temperatura DS18S20 utilizado no reator fotoquímico a LEDs

3.2.8 - Controle da Intensidade Luminosa dos *LEDs*

A escolha dos *LEDs* como fonte de excitação luminosa do reator fotoquímico, possibilitou a implementação do controle de intensidade luminosa. Este recurso é fundamental importância quando se trata de reações fotoquímicas, pois passa a ser possível controlar a cinética das reações.

Implantamos este controle através da utilização da tecnologia de modulação por largura de pulso, mais conhecida pela sigla em inglês *PWM* (*Pulse-Width Modulation*)⁽²⁷⁾ (Figura 3.18), que consiste em controlar o tempo que o sinal permanecerá em nível alto (*duty cycle*), ou em outras palavras, controlar a largura do pulso, dentro de um período prefixado (Período *PWM*), como pode ser verificado na

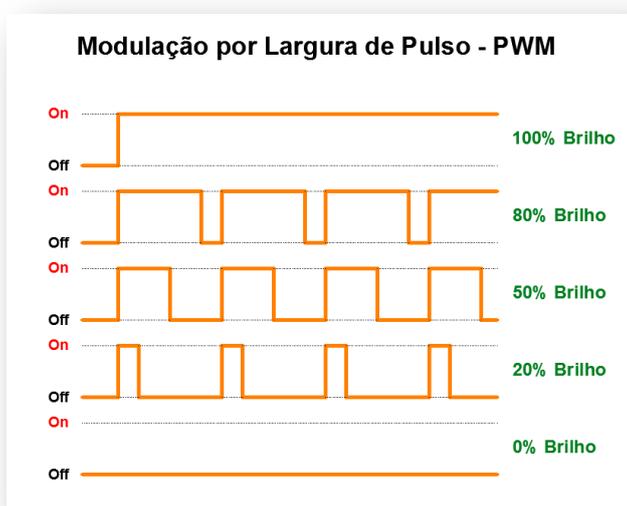


Figura 3.18 – Modulação por largura de pulso – *PWM*

Embora o sinal *PWM* seja digital existe um nível *DC* (*Direct Current*) (ou valor médio) associado a ele. A variação da largura do ciclo ativo resulta na variação do nível *DC*. A equação 5 permite calcular o nível *DC* de um sinal *PWM* em cada ciclo.

$$V_{dc} = \frac{PWM_{(ciclo\ ativo)}}{T_{(PWM)}} \times V_{(alto)} \quad (5)$$

Onde:

V_{dc} = tensão média em nível *DC*.

$PWM_{(ciclo\ ativo)}$ = tempo correspondente ao ciclo ativo.

$T_{(PWM)}$ = período do sinal *PWM*.

$V_{(alto)}$ = valor da tensão em nível lógico 1.

Com a aplicação desta tecnologia para ajustar a intensidade luminosa dos *LEDs*, é possível atingir uma discretização entre 0% e 100% de sua intensidade.

O sinal *PWM* não pode ser ligado diretamente no banco de *LEDs* para o ajuste da intensidade luminosa, devido ao fato do microcontrolador não suportar a corrente elétrica exigida, no caso por 40 *LEDs* interligados. Utilizamos um dispositivo discreto chamado de transistor⁽²⁸⁾ *MOSFET* (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) capaz de suportar de até 8 amperes de corrente, que mais que suficiente para o reator fotoquímico.

3.2.9 - Circuitos Impressos

Definidos os componentes que serão empregados no projeto eletrônico, é necessário que para estes, seja construída uma base para a fixação e interligação dos componentes. Circuitos impressos (Figura 3.19) foram criados para unir de forma permanente e eficiente os circuitos integrados aos diversos outros componentes de um circuito eletrônico, substituindo a utilização de fios por trilhas do circuito impresso para realizar as devidas ligações do circuito.

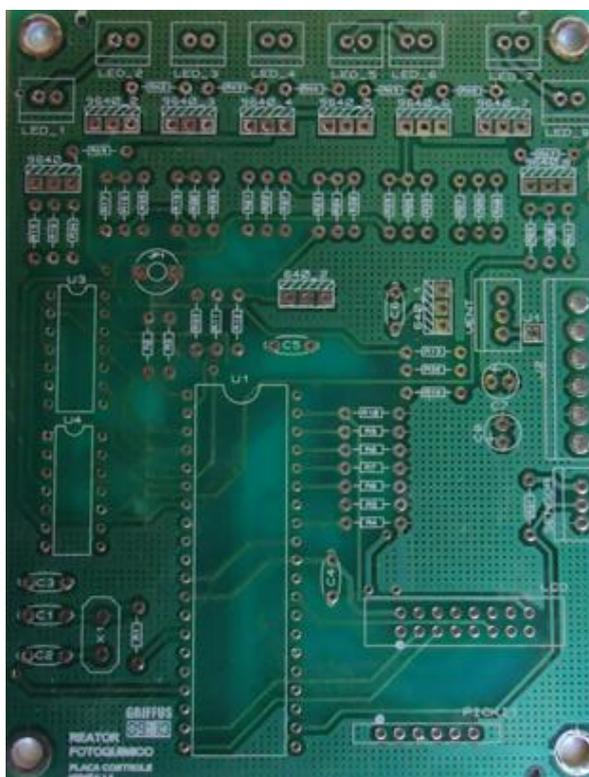


Figura 3.19 – Circuito impresso do reator fotoquímico a *LEDs*

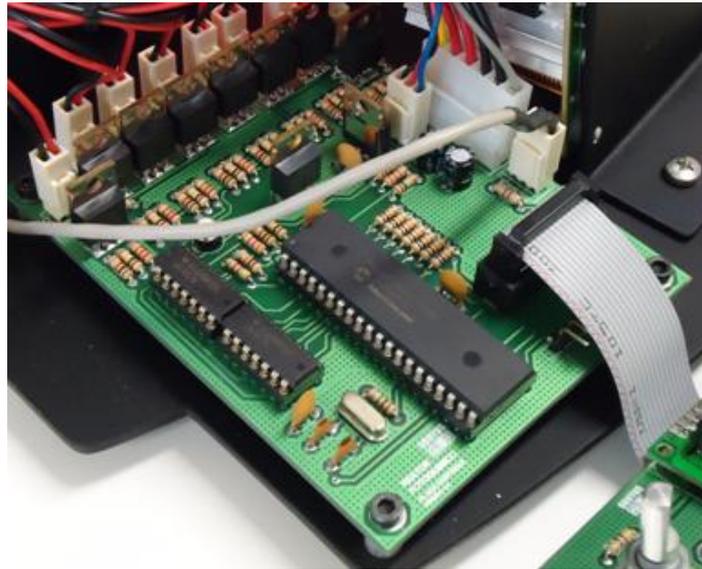


Figura 3.20 – Circuito impresso, trilhas de fixação de componentes do reator fotoquímico a LEDs

O circuito impresso pode ser fabricado com placas de diversos materiais, e possui uma ou mais superfícies (faces) cobertas por uma fina película de metal em que são desenhadas as trilhas condutoras que representam o circuito. Nas trilhas são fixados os componentes eletrônicos pelo processo de soldagem (Figura 3.20).

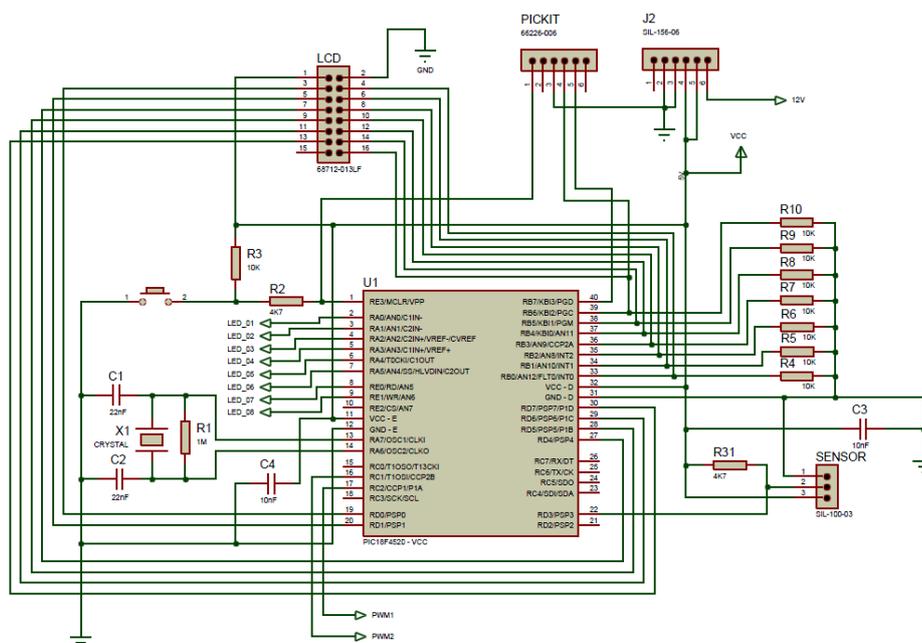


Figura 3.21 – Exemplo do Esquemático utilizado no reator fotoquímico a LEDs

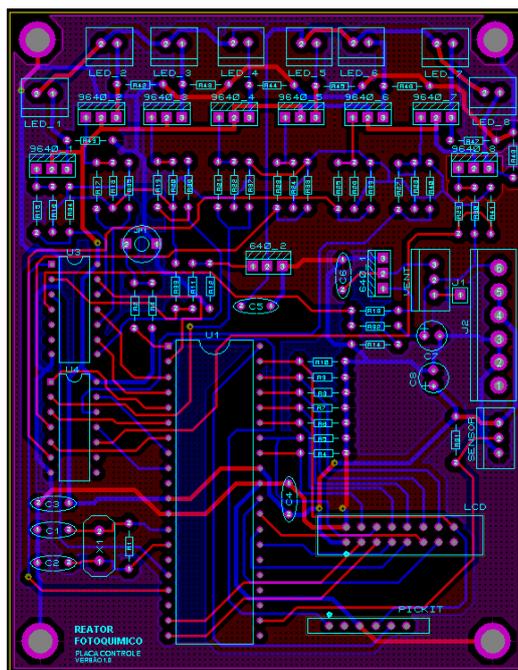


Figura 3.22 – Exemplo do *Layout* utilizado no reator fotoquímico a *LEDs*

Existem diversos *softwares* para confecção de circuitos impresso. O processo é simples, o circuito é desenhado sem levar em consideração a placa e a disposição dos componentes. Esse tipo de circuito é denominado de esquemático (*Schematic*) (Figura 3.21), e a partir dele é gerado o circuito para confecção do circuito impresso chamado de *layout* (Figura 3.22), nessa etapa os *softwares* usam algoritmos de minimização de rotas sem cruzamento de trilhas. Finalizado o desenvolvimento do *layout* da placa de circuito impresso, com todas suas prerrogativas funcionais o passo seguinte é gerar o que chamamos de arquivos *Gerber*, para serem enviados a empresas que ira fabricar a placa de circuito impresso conforme Figura 3.19.

3.2.10 - Placa dos *LEDs*

Para prover a fixação dos *LEDs* de forma coerente e alinhada, desenvolvemos uma placa de circuito impresso (Figuras 3.23 e 3.24), para desempenhar esta função. Optamos também em dispormos a ligação dos *LEDs* de mesma cor em paralelo um aos outros. Esta configuração proporciona que o banco de *LEDs* continue operando caso algum deles pare de funcionar. Outra determinação é a instalação de um resistor ⁽²⁹⁾ para cada *LED* com a função de

limitar a corrente. Esta configuração propicia a alimentação elétrica de todos *LEDs* com uma tensão única e uma maior segurança a integridades de todos componentes eletrônicos utilizados no projeto (Figura 3.25).

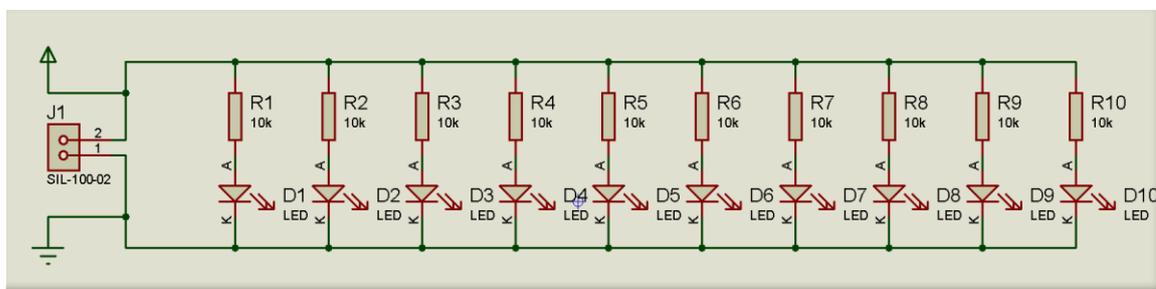


Figura 3.23 – Esquema elétrico do banco de *LEDs*.

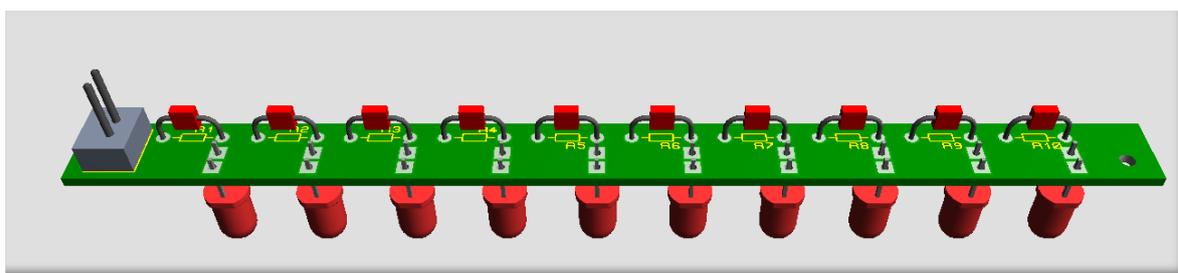


Figura 3.24 – Desenho gráfico disposição tridimensional dos *LEDs*.

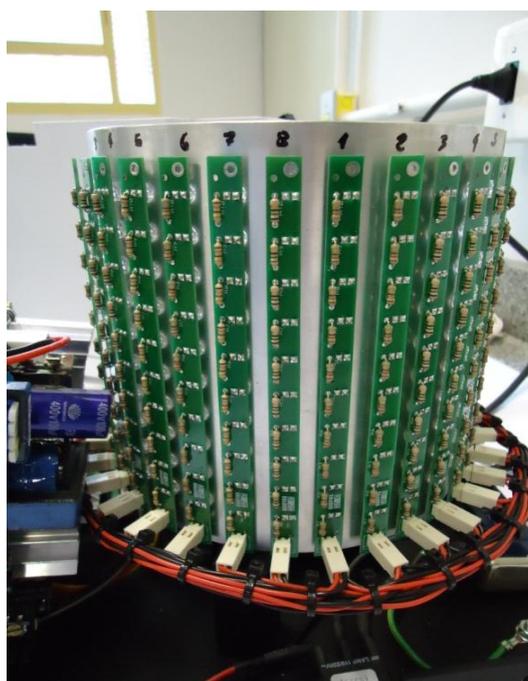


Figura 3.25 – Acomodação das placas dos *LEDs* no reator fotoquímico.

3.2.11 - Placa de Interface com o Usuário

Para propiciar a fixação dos componentes eletrônicos ⁽³⁰⁾ que promoverão a interface com o operador do equipamento, efetuando a entrada e saída de dados do sistema, desenvolvemos uma placa de circuito impresso (Figuras 3.26 e 3.27) para desempenhar esta função.

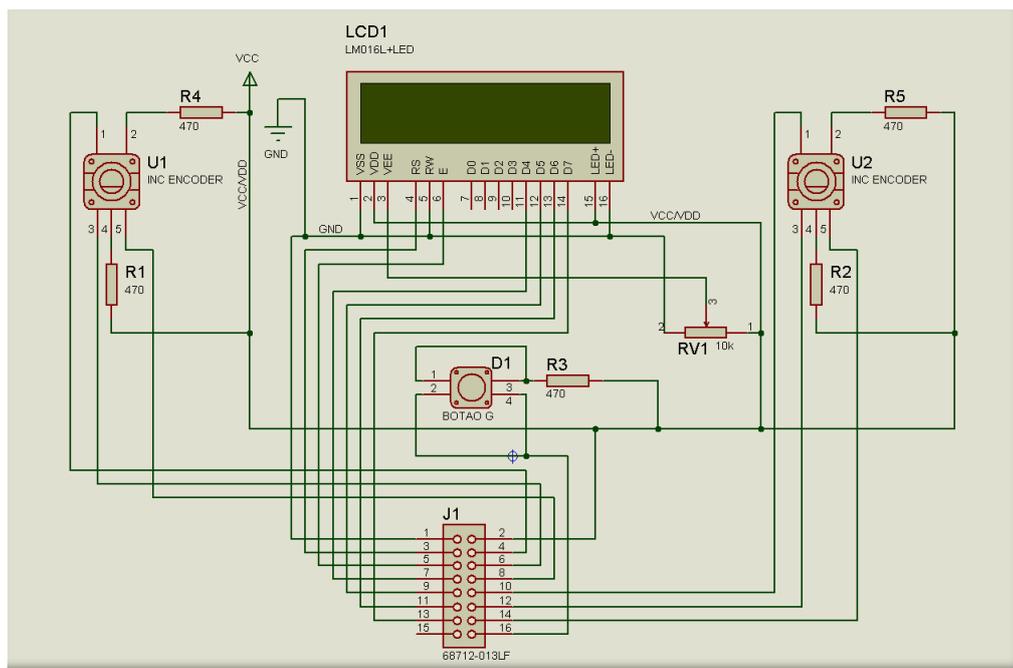


Figura 3.26 – Esquema elétrico da placa de interface com usuário do reator fotoquímico a LEDs



Figura 3.27 – Acomodação dos componentes eletrônicos na placa de interface com usuário do reator a LEDs

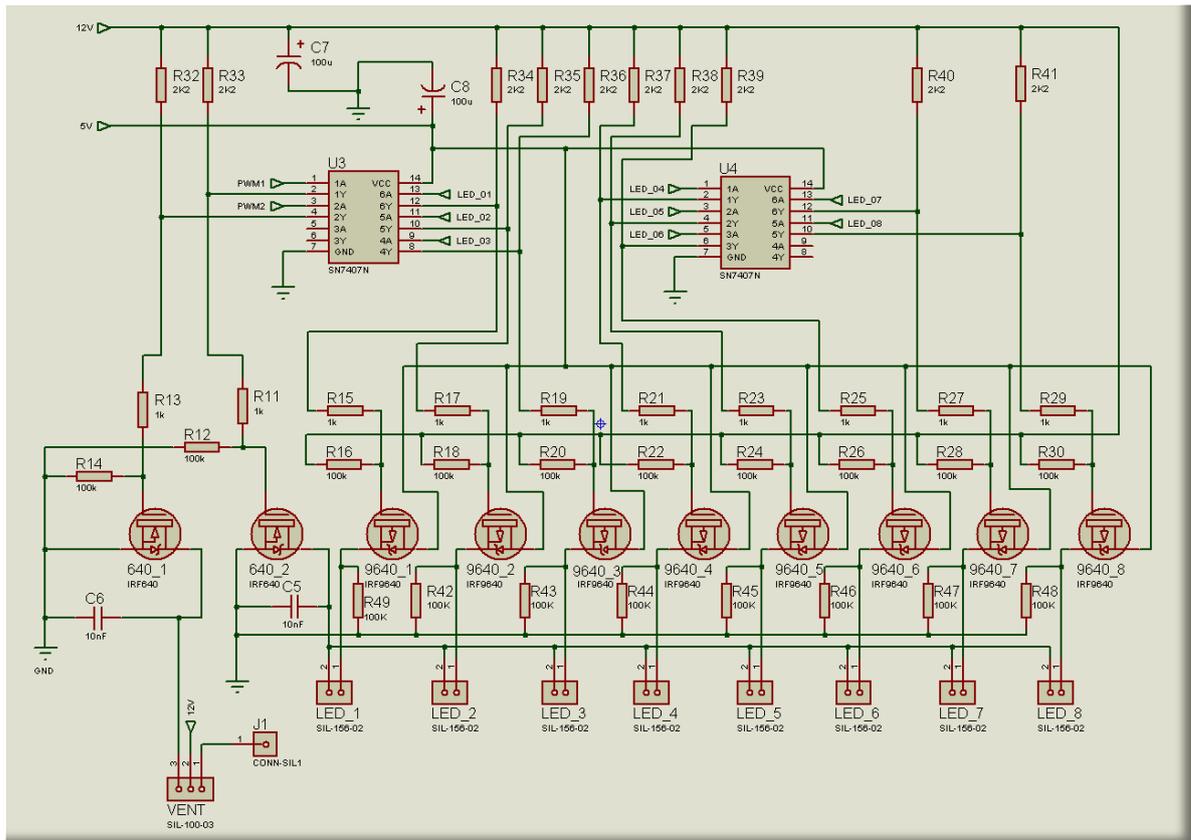


Figura 3.29 – Esquema 2 da placa de controle do reator fotoquímico a LEDs

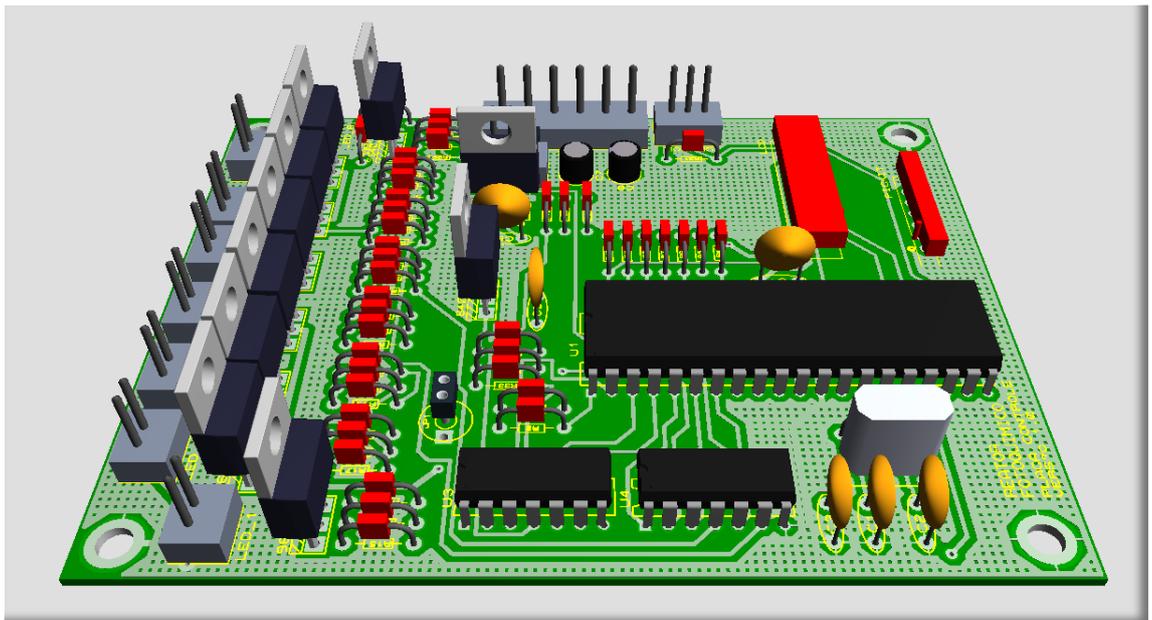


Figura 3.30 – Desenho gráfico disposição tridimensional dos componentes na placa de controle do reator fotoquímico a LEDs

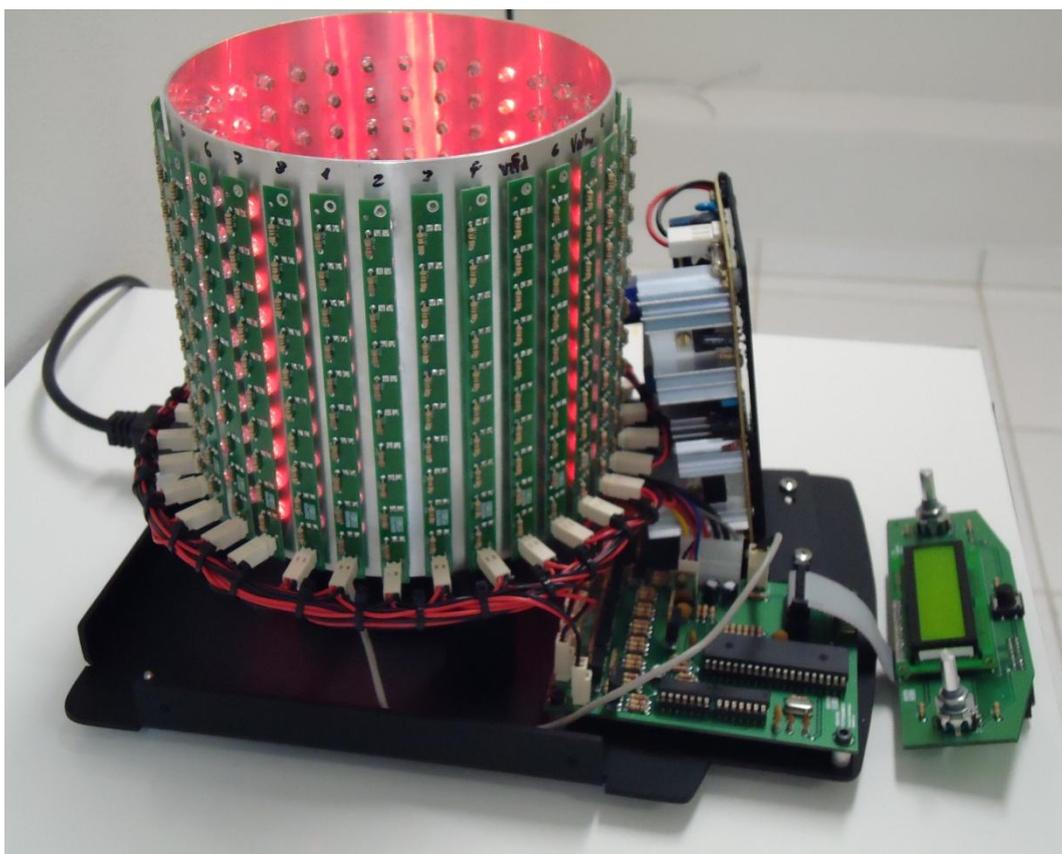


Figura 3.31 – Interligações de todas as partes do sistema elétrico do reator fotoquímico a LEDs

3.2.13 - Desenvolvimento do *Firmware*

Após terem sido desenvolvidas todas as partes que compõem o *hardware* do sistema embarcado do reator fotoquímico, é desenvolver o *software* embarcado, denominado *firmware*. Nada adianta ter um *hardware* perfeitamente montado, sem ter um *software* adequado para controlá-lo. A essência de um sistema embarcado é conter um programa que controla sua execução. O *firmware* não passa de um conjunto de regras que rege o funcionamento do sistema.

O *software* de um sistema embarcado é semelhante ao de um computador pessoal, podendo ser escrito em diversas linguagens de programação, a forma de escrever essa lógica é denominada algoritmo. Um exemplo de um algoritmo básico

que controlaria o funcionamento de um botão interfaceando com um *LED* é apresentado a seguir:

Início;

Se o botão = apertado;

Então acende o *LED*;

Senão apaga o *LED*;

Pula para o Início;

Neste o *software* realiza a leitura de um botão, caso ele esteja pressionado, o *LED* acende, caso contrário, ele apaga. Essa leitura é realizada indefinidamente enquanto o sistema estiver alimentado. Baseado nos princípios apresentados anteriormente, o *software* que controla todo sistema eletrônico do reator fotoquímico, foi desenvolvido utilizando a linguagem de programação C, que é bastante utilizada para esta finalidade, devido a sua característica de escrever *software* para processador como o *Assembly*, mas também possuem uma série de procedimentos prontos, como as linguagens de alto nível. Esta flexibilidade fez com que essa linguagem de programação fosse utilizada para o desenvolvimento de uma série de sistemas operacionais modernos. Como essa linguagem é possível desenvolver aplicações para diversos sistemas operacionais, existe um compilador específico para cada ambiente.

No caso específico desta aplicação utilizamos o ambiente de desenvolvimento MPLAB IDE[®] integrado ao compilador C18[®] destinado aos microcontroladores da família PIC18[®], ambos desenvolvidos e disponibilizados pela *Microchip Technology*[®]. Constituindo uma ferramenta extremamente poderosa que gerencia todo o projeto, compila, simula, debuga e grava o chip. Voltando a falar do compilador C18[®], ele é compatível com o padrão *ANSI* (*American National Standards Institute*), suas características principais:

- 100% compatível com o padrão *ANSI*.
- Permite misturar códigos em C e *Assembly* em um único projeto.
- Permite configurar níveis de otimização do código.
- Dispõe de uma vasta biblioteca (*PWM, SPI, I²C, UART, USART, etc*)

O *firmware* desenvolvido para controlar o reator fotoquímico a LEDs (Figura 3.32), somou um total de 1686 linhas de código, escrito em linguagem C, compilado pelo C18[®] e gravados no microcontrolador PIC18F4520⁽³¹⁾.

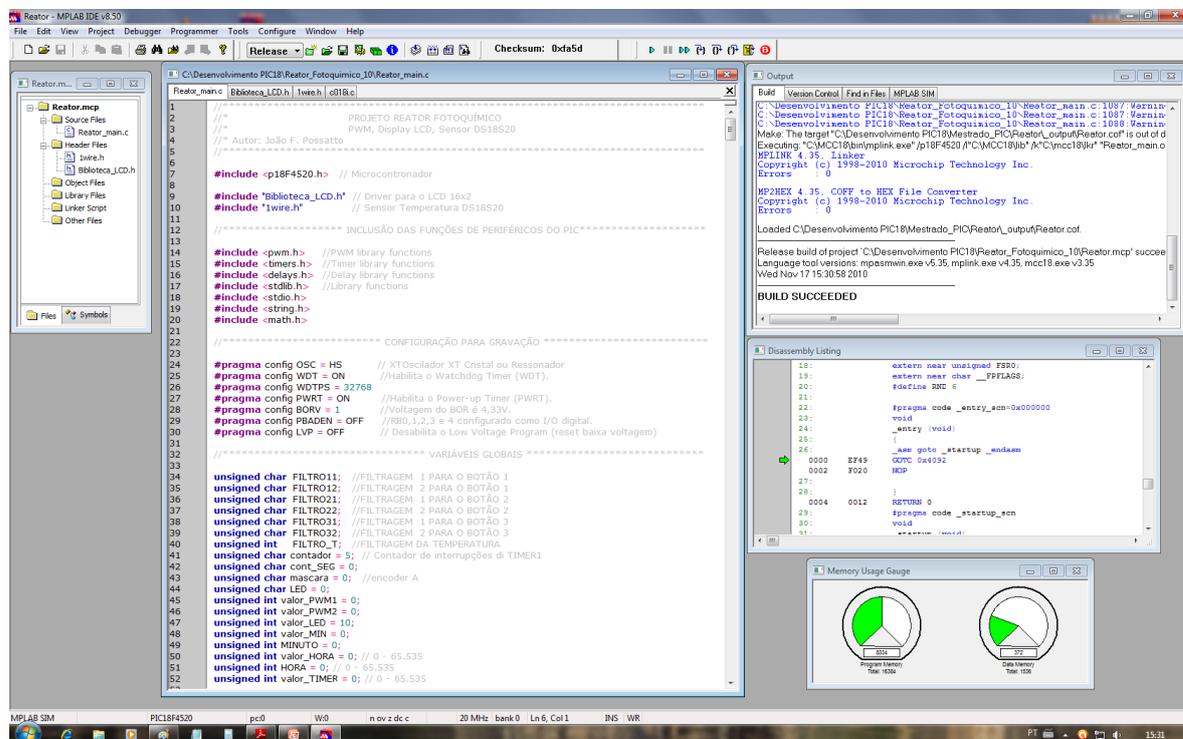


Figura 3.32 – Ambiente de desenvolvimento MPLAB IDE[®] integrado ao compilador C18[®].

3.2.14 - Construção de um Protótipo Físico

As partes mecânicas do reator fotoquímico foram confeccionadas na Oficina Mecânica do Instituto de Física de São Carlos – USP, já a construção do molde de madeira, assim como a aplicação do termoformagem foram executados por empresas especializadas. As confecções das placas de circuito impresso também foram fabricadas por uma empresa especializada. Os componentes eletrônicos são todos comerciais.

A montagem de todos os componentes físicos, mecânicos e elétricos procedeu de forma precisa e perfeita, não havendo a necessidade de quaisquer ajustes ou erro de projeto. Comprovando a incontestável eficiência dos recursos computacionais de última geração utilizados na construção do protótipo digital e

desenvolvimento do sistema eletrônico do reator fotoquímico. O resultado de todo este processo materializou-se no protótipo físico apresentado na Figura 3.33.

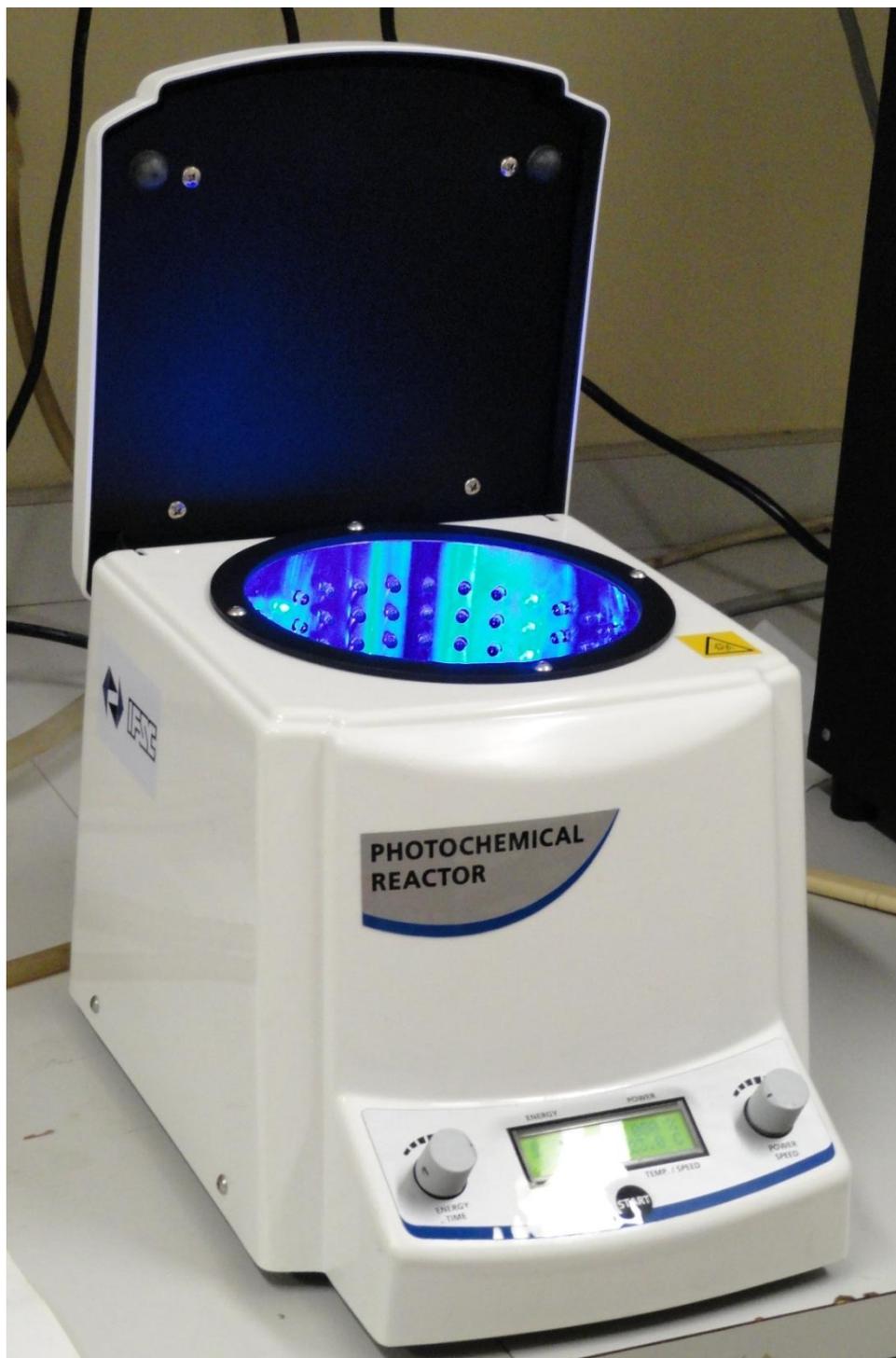
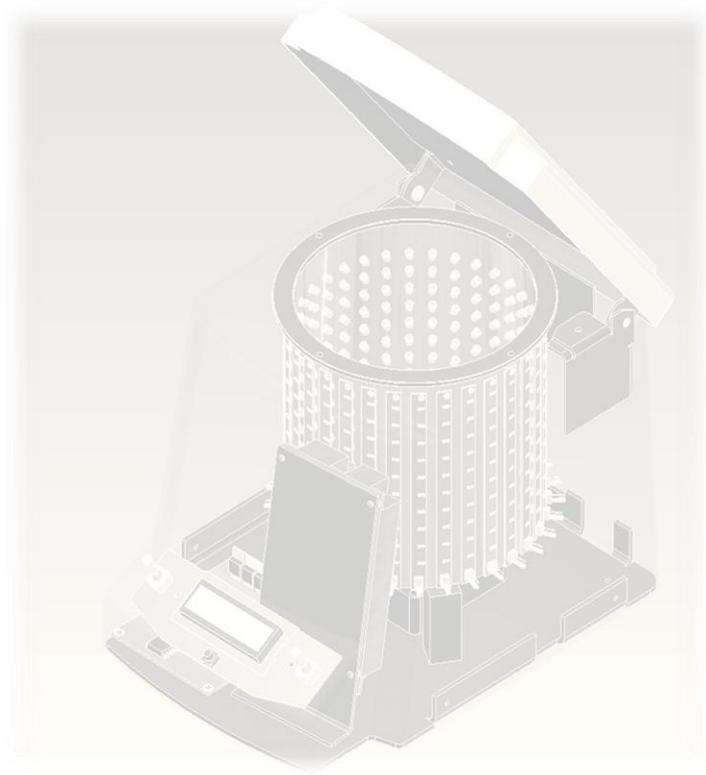


Figura 3.33 – Protótipo físico do reator fotoquímico a LEDs

Capítulo 4: Materiais e Métodos



4 - MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia experimental foi definida com objetivo de analisar a eficiência luminosa irradiada no reator fotoquímico a LEDs e utilizando como referência um reator fotoquímico comercial que utiliza lâmpadas fluorescentes especiais. Foram utilizados compostos fotoquímicos estáveis, passíveis de ser quantizado, através de métodos convencionais como espectroscopia óptica e voltametria cíclica para medir a cinética de um composto fotoquímico e quantificação da intensidade luminosa dos reatores através de um actinômetro.

4.1 - Reagentes, Soluções e Síntese

A Tabela 4.1 resume os reagentes e solventes utilizados nos procedimentos experimentais e a sua procedência.

Tabela 4.1 – Reagentes utilizados nos testes de eficiência dos reatores fotoquímicos

Reagentes	Procedência
Cloreto Férrico	Reagen
Oxalato de Potássio	Reagen
1,10-Fenantrolina	Synth
Acido Sulfúrico	Merk
Acetato de Sódio	Merk
Cloreto de Rutênio III	Aldrich Chemicals

Solução Cloreto Férrico

O Cloreto Férrico, FeCl_3 foi utilizado para preparação de 1L de solução 1,5 mol/L para síntese do actinômetro, Ferrioxalato de Potássio.

Solução Oxalato de Potássio

O Oxalato de Potássio, $K_2C_2O_4$ foi utilizado na preparação de 1L de solução a 1,5 mol/L para síntese do actinômetro Ferrioxalato de Potássio.

Solução de 0,12% de 1,10-Fenantrolina

Com 100 mL de solução de Fenantrolina a 0,12% em água destilada foi preparado para ser utilizado nas determinações das intensidades luminosas dos reatores.

Composto Ferrioxalato de Potássio

O composto ferrioxalato de potássio, $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, foi preparado pela mistura da solução de Cloreto Férrico e Oxalato de Potássio 1,5 mol/L, na proporção de 1:3, com imediata precipitação do composto, o qual foi recolhido em um funil de placa porosa, lavado com água morna a aproximadamente 60°C, secou-se em dessecador ao abrigo de luz. É imprescindível tomar todas as precauções necessárias para que o sal $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ fique protegido de qualquer incidência de radiação luminosa.

Solução de Ferrioxalato de Potássio 0,006 mol/L

Com 2,947 g do sal $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$, foi dissolvida em 800 mL de água, adicionou-se 100 mL de uma solução de 1,0 N de H_2SO_4 e dilui-se até completar 1 L, para ser utilizado como actinômetro nas determinações das intensidades luminosas dos reatores.

Solução Tampão de Acetato de Sódio

Obtido pela mistura de 600 mL de uma solução $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $NaCH_3COO$ e 360 mL de uma solução $0,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de H_2SO_4 , essa mistura foi diluída para o volume final de 1 L, para ser utilizado nas determinações das intensidades luminosas dos reatores.

Síntese $[RuCl_2(dppb)(bipy)]$, (cis-bipy) ⁽³²⁾

O precursor $[RuCl_2(dppb)(bipy)]$, foi sintetizado como descrito na literatura ⁽³³⁾, onde 0,250 g de $[RuCl_2(dppb)]_2(\mu-dppb)$ (0,15 mmols) foram dissolvidos em 100 mL de benzeno previamente desaerado, e foram adicionados 0,073 g de bipy (0,46 mmols). Estes permaneceram sob refluxo em atmosfera inerte por 48 h e na

presença de luz branca. Em seguida o precipitado vermelho formado foi filtrado, utilizando-se um funil de placa porosa, lavado com hexano para a retirada de excesso de fosfina livre (dppb) e seco a vácuo. Este composto foi preparado pelos companheiros do laboratório e utilizado no teste de eficiência dos reatores.

4.2 - Equipamentos e Acessórios

4.2.1 - Espectrofotometria de Absorção na Região do Ultravioleta e Visível

Os espectros na região do visível e o ultravioleta foram obtidos em um espectrofotômetro modelo Cary 500 NIR® de duplo feixe da Varian®. Foram utilizadas células de quartzo retangular de caminho óptico de 1 cm. Os dados máximos de absorção e absorvidades molares foram determinados diretamente dos espectros. Os comprimentos de onda de excitação foram selecionados de acordo com os máximos de absorção do espectro eletrônico.

4.2.2 - Espectroscopia de Emissão na Região do UV-Vis e IR Próximo

Utilizou o espectrofotômetro portátil USB-2000 UV-Vis® intervalo de 200-850 nm e o Vis-NIR intervalo de 350-1100 nm da Ocean Optics®, para medir o espectro de emissão dos LEDs e das lâmpadas fluorescentes.

4.2.3 - Voltametria Cíclica e de Pulso Diferencial

As medidas eletroquímicas foram feitas utilizando um potenciostato BAS-100B® com tratamento de dados no *software* BAS 100W versão 1.0. As medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica que permite usar um volume de 3 mL. O sistema de eletrodos usado consiste de um eletrodo de referência Ag/AgCl, contido em um tubo de vidro pirex com as extremidades inferiores terminadas em capilar de *Luggin-Harber*, na presença do eletrólito dissolvido em solvente apropriado, eletrodos auxiliar e de trabalho constituído de tarugo de platina (Degusa).

em CH_2Cl_2 , na ausência de luz por 3 h, podemos comprovar conforme mostra a Figura 4.2, que nos escuro, ou seja, na ausência de luz o processo de isomerização não ocorre.

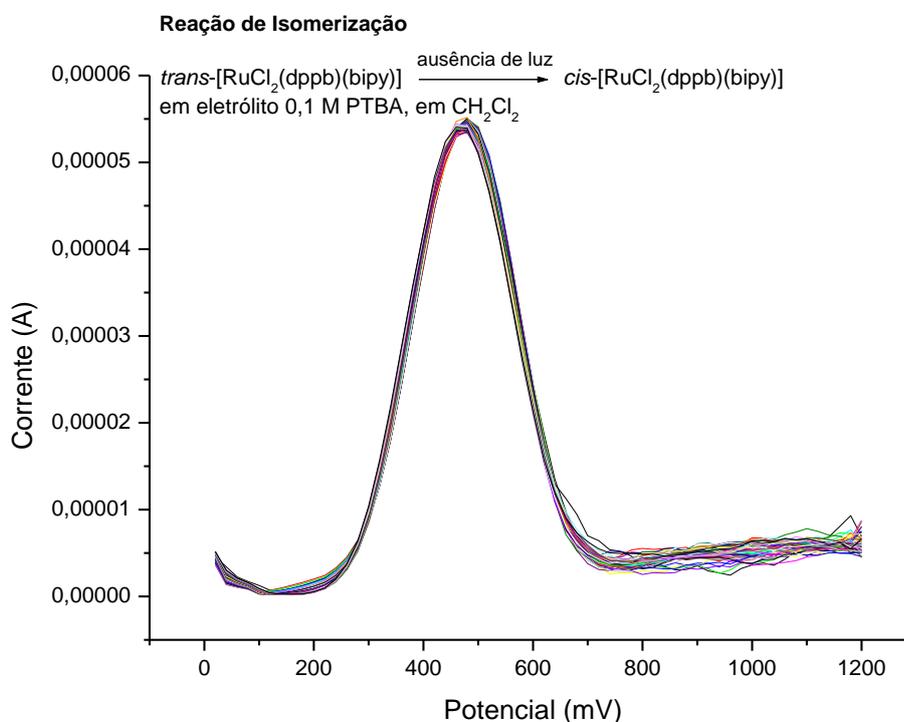


Figura 4.2 – Monitoramento da voltametria de pulso diferencial do composto $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ na ausência de luz.

Novamente, através do monitoramento da voltametria de pulso diferencial do composto $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ (1×10^{-3} mol/L) em diclorometano em eletrólito 0,1 M PTBA em CH_2Cl_2 , agora na presença de luz branca por 3 h, podemos comprovar conforme mostra a Figura 4.3, que na presença da luz, o processo de foto-isomerização do composto ocorre.

Comprovadamente podemos observar através dos resultados obtidos por meio do monitoramento da voltametria de pulso diferencial do composto $\text{trans-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$, que a reação de isomerização deste composto depende da luz para ocorrer, conseqüentemente é possível utilizar esta propriedade fotoquímica para medir a cinética isomerização deste composto no reator fotoquímico a LEDs e no reator fotoquímico da Rayonet®, com isso obter um comparativo de eficiência entre os reatores.

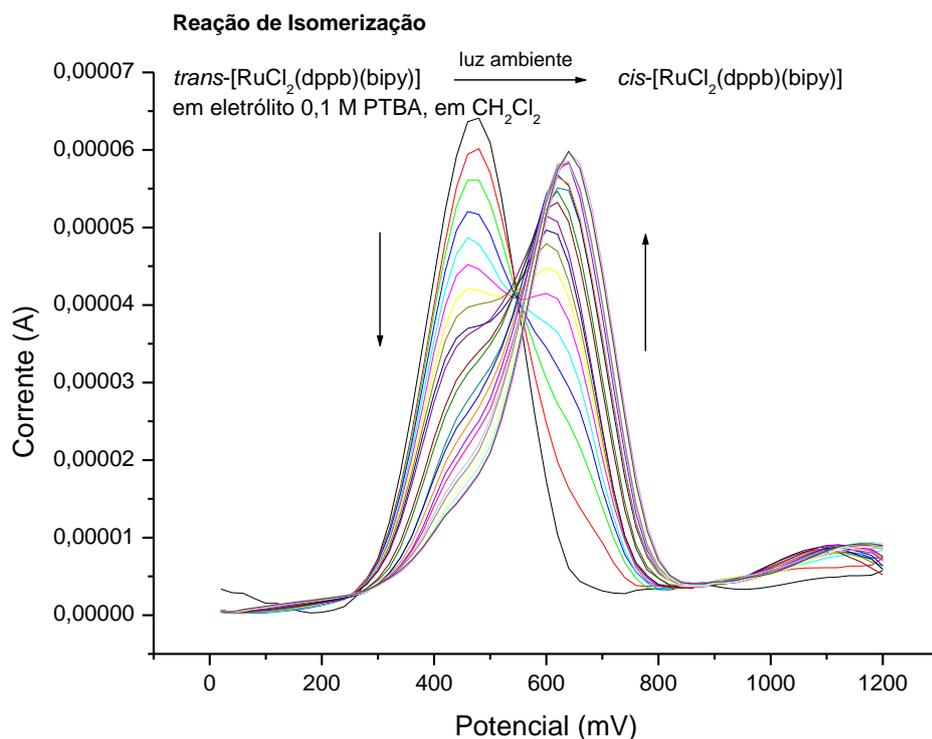


Figura 4.3 – Monitoramento da voltametria de pulso diferencial do composto $trans\text{-[RuCl}_2\text{(dppb)(bipy)]}$ na presença de luz branca.

Preparamos dois experimentos fotoquímicos, utilizando duas amostras do composto $trans\text{-[RuCl}_2\text{(dppb)(bipy)]}$ (1×10^{-3} mol/L) em diclorometano em eletrólito 0,1 M PTBA em CH_2Cl_2 . Uma para ser irradiado no reator fotoquímico a *LED* (*LED* 540 nm) conforme Figura 4.4, e a outra no reator fotoquímico da Rayonet® (Lâmpada Fluorescente 575 nm) conforme Figura 4.5. Ambas as amostras foram irradiadas por um período de tempo de 5 min e monitorado por voltametria de pulso diferencial em intervalos de tempo de 30 s.



Figura 4.4 – Fotoisomerização do composto *trans*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] irradiado no reator fotoquímico a LEDs (540 nm).

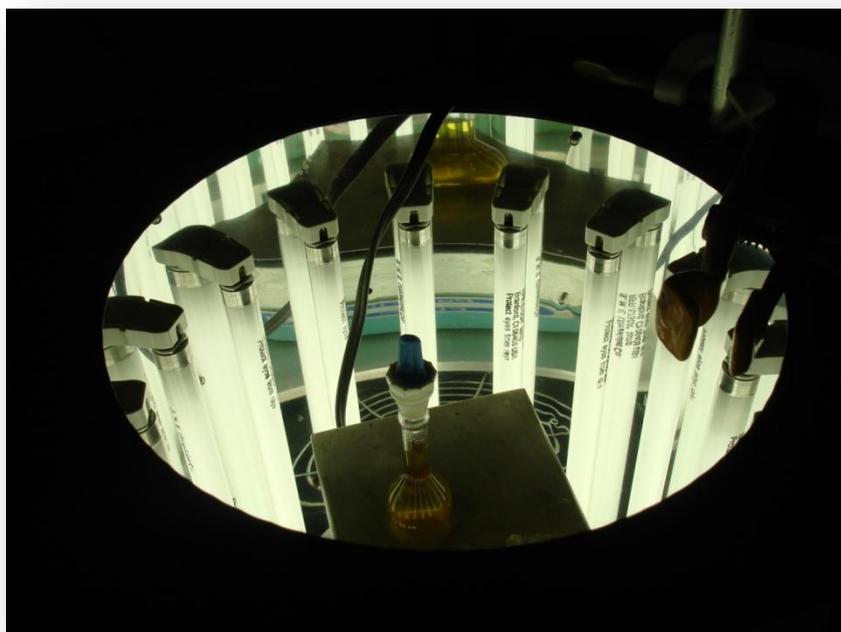


Figura 4.5 – Fotoisomerização do composto *trans*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] irradiado no reator fotoquímico da Rayonet® (Lâmpada Fluorescente 575 nm).

4.3.2 - Ensaio de Obtenção da Intensidade Luminosa

Utilizou-se o actinômetro Ferrioxalato de Potássio com o objetivo de quantificar a intensidade luminosa no reator fotoquímico a *LED* e o reator fotoquímico da Rayonet® que utiliza lâmpadas fluorescentes.

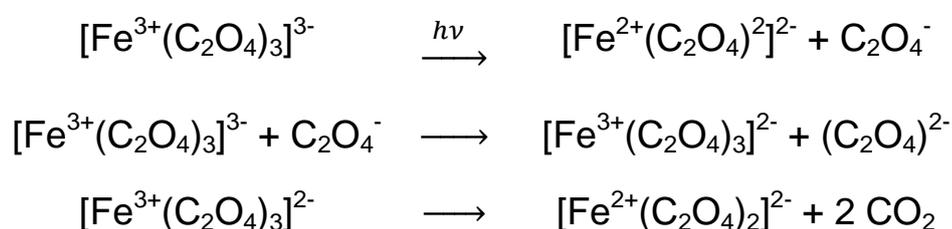
Para realizar actinômetria é necessário que todo procedimento experimental decorra em sala escura. Foram pipetados respectivamente um porção 3 mL (V_1) e outra de 2 mL da solução do actinômetro Ferrioxalato de Potássio 0,006 mol/L, a primeira porção foi transferido para uma cubeta quartz com os quatro lados transparentes com 1 cm de caminho óptico e a outra porção foi transferida para um para um balão volumétrico de 10 mL para ser utilizada como solução de referência.

A solução da cubeta foi irradiada durante um determinado tempo (t), nos dois reatores fotoquímicos analisados. Desta solução irradiada foram transferidos 2 mL (V_2) para um balão volumétrico de 10 mL (V_3). A este balão, assim como ao balão da solução controle, foram adicionados 2,5 mL de tampão acetato e 1 mL da solução 0,12% de 1,10-fenantrolina. Os volumes dos balões foram completados com água destilada. As soluções foram agitadas e deixadas no escuro por 1h.

Obteve-se o espectro de absorbância das soluções irradiadas e de controle utilizando um espectrofotômetro UV-Vis e determinou-se as absorbâncias em 510 nm.

Este procedimento foi repetido para quatro diferentes tempos de irradiação (t): 10 s, 30 s, 60 s, mais uma amostra de referência.

O actinômetro Ferrioxalato de Potássio quando irradiado na faixa de 253 a 500 nm, os íons Fe^{3+} são reduzidos a Fe^{2+} , sofrendo a seguinte reação ⁽¹⁰⁾.



O produto $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2+}$ não absorve a luz incidente e os íons Fe^{2+} formam um complexo cor “laranja” com a 1,10-fenantrolina. Essa formação pode ser quantizada por espectrometria na região do UV-Vis com pico de absorbância a 510 nm. Dessa forma a intensidade de luz incidente é calculada pela equação 6.

$$I_i = \frac{6,02 \times 10^{23} \cdot V_1 \cdot V_3 \cdot \Delta A}{\phi_{Fe} \cdot t \cdot V_2 \cdot l \cdot \varepsilon_{Fe} \cdot f} \quad (6)$$

Onde:

V_1 = volume da solução de actinômetro irradiada (3 mL).

V_2 = volume da alíquota de solução irradiada para análise (2 mL).

V_3 = volume final do balão volumétrico no qual V_2 foi diluído (10 mL).

ΔA = diferença da absorbância a 510nm da solução irradiada e a de referência.

ϕ_{Fe} = rendimento quântico de formação do íon Fe^{2+} no comprimento de onda da luz irradiada (1,22 em 355 nm).

f = fração da luz absorvida pela solução irradiada no comprimento de onda de irradiação.

t = tempo de irradiação em segundos.

l = caminho ótico da cela fotolisada (1cm).

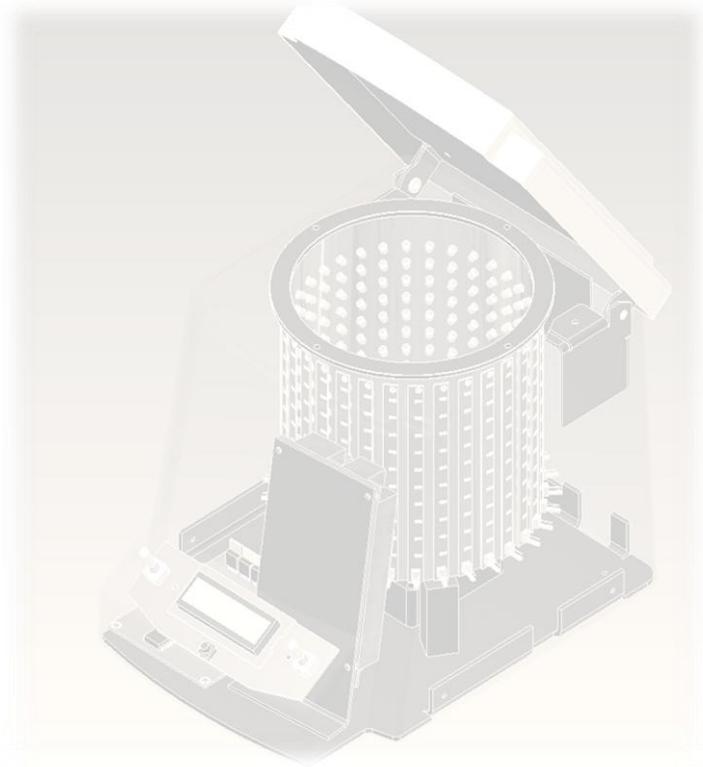
ε_{Fe} = absorvidade molar do íon complexo $[Fe(phen)_3]^{2+}$ a 510nm

($\varepsilon = 1,11 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$).

I_{\neq} = intensidade da luz incidente ($\text{einstein} \cdot \text{s}^{-1}$).

Este procedimento experimental foi primeiramente aplicado utilizando o reator fotoquímico a LEDs, e em seguida o reator fotoquímico da Rayonet® que utiliza lâmpadas fluorescentes. Obtivemos assim o valor da intensidade de luz incidente na solução de Ferrioxalato de Potássio para ambos os reatores.

Capítulo 5: Resultados e Discussão



5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 - Protótipo Digital

Com a utilização de recursos computacionais de última geração no âmbito da computação gráfica, foi possível completar com precisão, eficiência todas as etapas do projeto estrutural do reator fotoquímico. Considerando etapas que abrangem desde a criação do *design*, adequação da área útil do reator, acomodação dos periféricos eletrônicos, simulações mecânicas em *3D*, até a geração dos desenhos em *2D* para a construção dos componentes mecânicos.

O resultado desta etapa, Figura 5.1, possibilitou a construção do protótipo físico do reator fotoquímico com um alto grau de satisfação, pois conseguimos unir um *design* agradável a uma estrutura funcional que atende as necessidades do projeto.

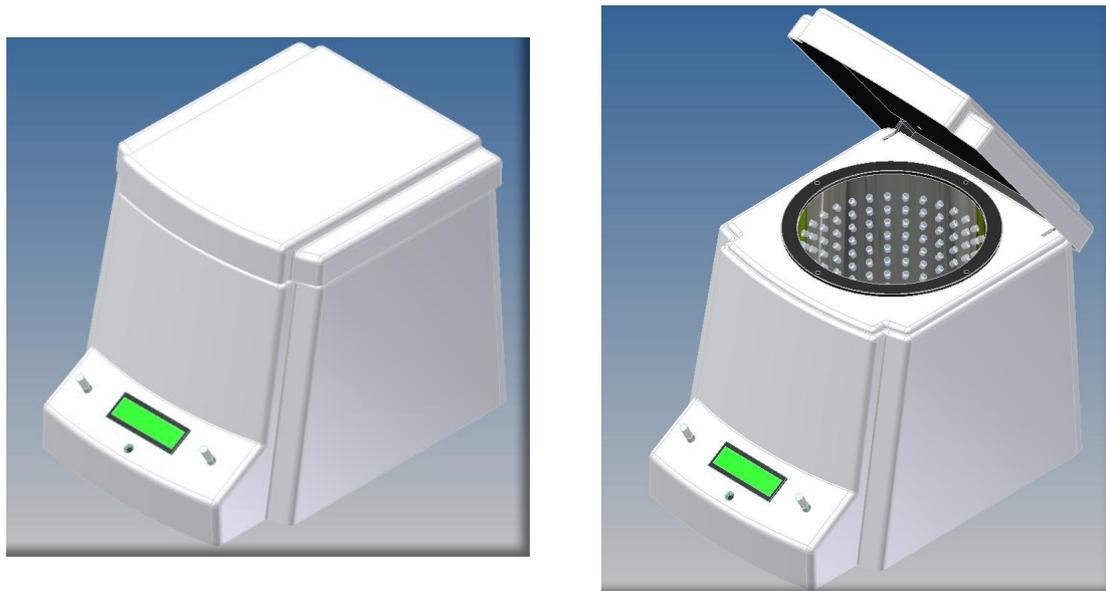


Figura 5.1 – Protótipo digital do reator fotoquímico a *LEDs*

É importante ressaltar que a utilização da computação gráfica para desenvolvimento de protótipos mecânicos vai além de propiciar todas as facilidades para o desenvolvimento do projeto, possibilita também o armazenamento em arquivos eletrônicos do projeto mecânico com todas suas especificidades, permitindo que estas informações, a qualquer momento possam ser resgatadas, modificadas e atualizadas. Permite ainda implementar modificações com o intuito de corrigir falhas

que possam surgir futuramente, ou na criação de novos projetos que envolvem o mesmo conceito estrutural.

5.2 - Eletrônica Embarcada

Utilizando recursos computacionais de última geração, por meio de *softwares* específicos para desenvolvimento de projetos eletrônicos, foi possível vencer com precisão, eficiência todas as etapas do projeto de eletrônica embarcada do reator fotoquímico. Contemplando etapas que abrangem desde a criação do esquemático, escolha dos componentes eletrônicos, simulação computacional, desenvolvimento do *Firmware*, até geração dos *Layouts* para confecção das placas de circuitos impressos.

O resultado final desta etapa é a apresentação do protótipo como podemos visualizar na Figura 5.2, atingindo um alto grau de satisfação, pois conseguimos unir uma eletrônica inteligente e eficiente a uma interface simples e intuitiva com o usuário do equipamento.

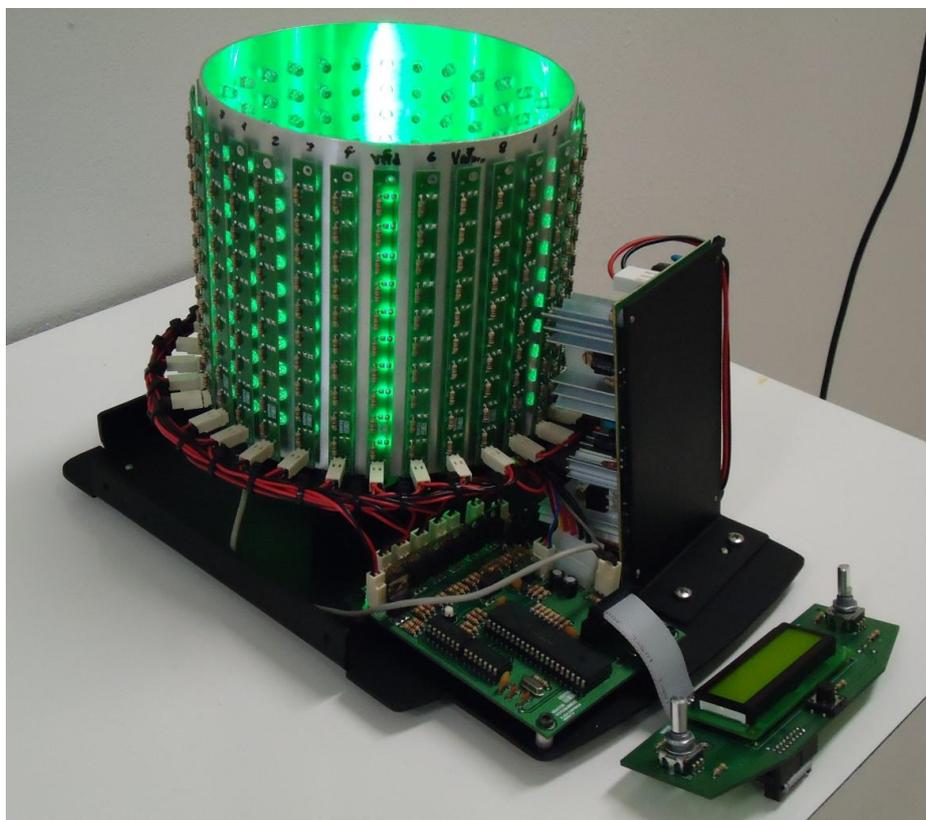


Figura 5.2 – Sistema embarcado do reator fotoquímico a *LEDs*

Todas as partes que compõem o projeto da eletrônica digital do reator fotoquímico: placa de controle, placa de interface gráfica, placa dos *LEDs* e *firmware* do microcontrolador estão armazenadas em arquivos eletrônicos. Possibilitando que estas informações possam a qualquer momento ser resgatadas, modificados e atualizados. Permitem também introduzir modificações, com o intuito de corrigir falhas que possam surgir futuramente, ou na criação de novos projetos que envolvem o mesmo conceito eletrônico. Tomou-se também o cuidado de propiciar de forma simples e fácil a atualização do *firmware* do microcontrolador a qualquer momento para corrigir falhas de *software* que possam surgir com a utilização do equipamento.

5.3 - Protótipo Físico

O protótipo físico consiste na materialização do protótipo digital, ou seja, todas as partes que compõem o projeto virtual precisam tornar-se reais. Neste momento pode existir a ocorrência de paradoxos, pois nem tudo que existe no mundo virtual pode ser construído no mundo real. Evidentemente é necessário ter conhecimento prévio dos processos de fabricação mecânica, quando se pretende desenvolver qualquer tipo de projeto mecânico para não correr o risco de criar dispositivos impossíveis de serem fabricados.

Comprovando a incontestável eficiência dos recursos computacionais de última geração utilizados na construção do protótipo digital e desenvolvimento do sistema eletrônico do reator fotoquímico. O resultado de todo este processo materializou-se no protótipo físico apresentado na Figura 5.3.



Figura 5.3 – Protótipo do reator fotoquímica a *LED*.

5.4 - Utilização dos *LEDs* com fonte de radiação luminosa

Tendo como base a comparação entre as diversas fontes luminosas possíveis de serem utilizadas no reator fotoquímico que planejamos construir, optamos por utilizar os *LEDs* (*Diodos Emissores de Luz*) como fonte de excitação luminosa. As razões pela qual optamos em utilizar a tecnologia dos *LEDs* consistem em uma serie de vantagens que esta nova tecnologia oferece em relação ao demais, podemos citar algumas:

- Maior eficiência na conversão em energia elétrica em energia luminosa, conseqüentemente um menor consumo de eletricidade e menor geração de calor.
- Maior durabilidade da fonte de luz *LEDs*, até 100 vezes maior quando comparadas as lâmpadas fluorescente.
- Implementação de sistemas microcontrolados, promovendo controle de intensidade luminosa e tempo de excitação programado etc.
- Maior seletividade luminosa (banda de emissão estreita).

- Tecnologia limpa livre de mercúrio e reciclável.
- Possibilidade de construirmos reatores de diversos tamanhos, devido ao tamanho miniaturizado dos *LEDs*.

Por se tratar de um protótipo, optamos por implementar vários *LEDs* de cores diferentes, ou seja, com picos de emissão em comprimento de onda distintos. Ao todo foram utilizados 8 tipos diferentes de *LEDs* conforme podemos visualizar no espectro da Figura 5.4. Vale salientar que todos *LEDs* com exceção do 374 nm, todos foram adquiridos no comércio local, evidenciando a grande disponibilidade deste produto atualmente.

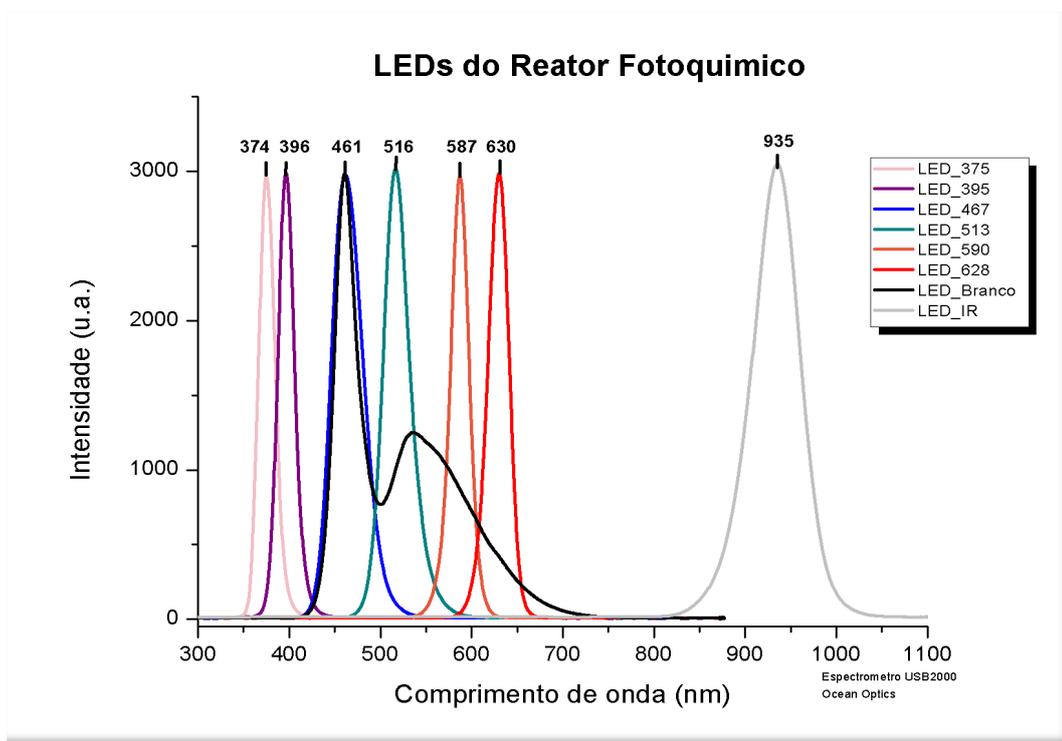


Figura 5.4 – *LEDs* utilizados no reator fotoquímico construído

Atualmente esta disponível no mercado uma infinidade de *LEDs* de diversos comprimentos de onda, diversos modelos e tamanhos, eficiência luminosa etc. Todas estas diversidades ampliam a possibilidades de construirmos outros reatores com comprimentos de onda diferentes e de diversos formatos e tamanhos.

Sem dúvida os *LEDs* constituem uma tecnologia que veio para ficar.

5.5 - Testes Preliminares

Para viabilizar a construção do reator fotoquímico utilizando como fonte de excitação luminosa os *LEDs* é necessário comprovar sua eficácia no emprego dos mesmos em reações fotoquímicas. Por se tratar de uma tecnologia nova, não encontramos na literatura nenhum experimento que fornecesse os subsídios que comprovassem seu desempenho. Com a finalidade de obter um indicativo do comportamento dos *LEDs* em comparação as Lâmpadas Fluorescentes comumente utilizadas, foi Utilizado a reação de isomerização do sistema *trans/cis*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] sob a excitação luminosa dos *LEDs* e como referência as lâmpadas fluorescentes, monitorada por voltametria de pulso para medir a cinética desta reação.

Para isto, foram utilizados duas amostras do composto *trans*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] (1×10^{-3} mol/L) em diclorometano em eletrólito 0,1 M PTBA em CH₂Cl₂.

A primeira amostra foi colocada no interior do reator fotoquímico da Rayonet®, configurado com 16 lâmpadas fluorescentes com pico de emissão em 575 nm, por um período total de 5 min e monitorado por voltametria de pulso diferencial em intervalos de tempo de 30 s.

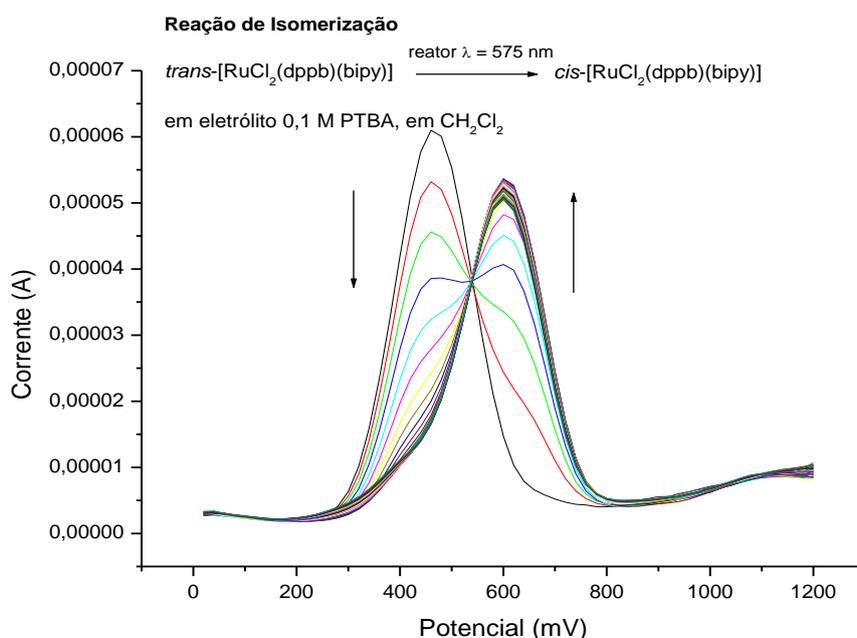


Figura 5.5 – Monitoramento da voltametria de pulso diferencial do composto *trans*-[RuCl₂(dppb)(bipy)] no reator Fotoquímico da Rayonet®

Através da análise da voltametria de pulso diferencial da Figura 5.5, podemos comprovar que a reação de isomerização do composto $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ ocorreu e a cinética desta reação é de $0,00976 \text{ s}^{-1}$.

A segunda amostra foi colocada no interior do reator fotoquímico a *LEDs*, configurado com 12 fileiras contendo 5 *LEDs* cada com pico de emissão em 540 nm, por um período total de 5 min e monitorado por voltametria de pulso diferencial em intervalos de tempo de 30 s.

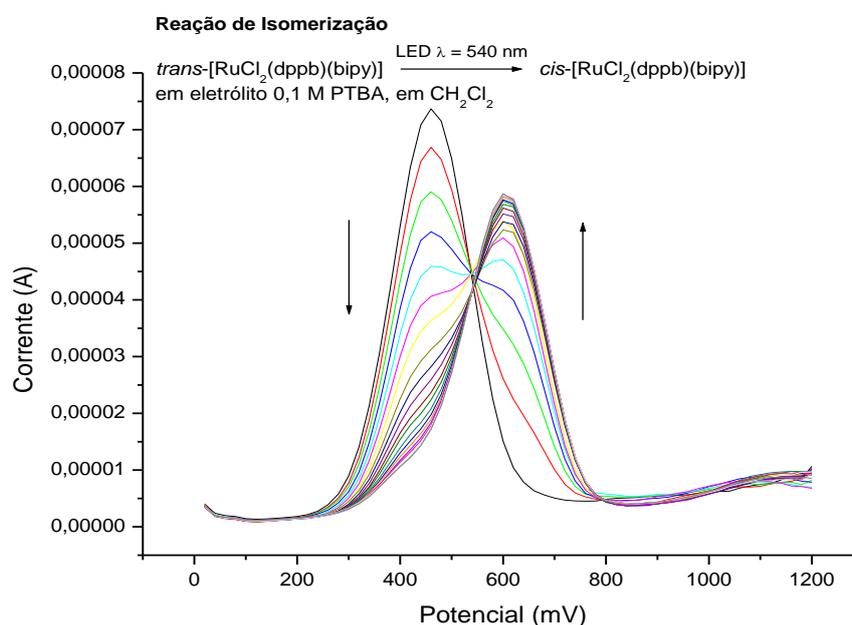


Figura 5.6 – Monitoramento da voltametria de pulso diferencial do composto $trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ no reator fotoquímico a *LEDs*

Através da análise da voltametria de pulso diferencial da Figura 5.6, podemos comprovar que a reação de isomerização do composto $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ ocorreu e a cinética desta reação é de $0,00641 \text{ s}^{-1}$. Este resultado comprova que é possível utilizar *LEDs* como fonte de excitação luminosa em reações fotoquímicas.

Analisando os resultados obtidos nos dois reatores observamos que a cinética da reação de isomerização do composto $trans\text{-}[\text{RuCl}_2(\text{dppb})(\text{bipy})]$ no reator fotoquímico da Rayonet® com lâmpadas fluorescente foi **34,33%** mais rápida do que no reator fotoquímico a *LEDs*. Vários fatores podem ter contribuído para esta diferença como, por exemplo: intensidade luminosa, geometria óptica e a seletividades das fontes de excitação luminosa. Na Figura 5.7 apresenta o espectro de emissão da lâmpada

fluorescente e do *LED*, podemos constatar que o espectro da lâmpada fluorescente é pouco seletivo quando comparado ao do *LED*, portando é possível que outros comprimentos de onda tenham contribuído para o aumento na cinética da reação. Evidentemente não é interessante a utilização em reatores fotoquímicos de fontes de excitação luminosa que apresentam espectro de emissão largo quando tratamos de reações fotoquímicas, pois alguns comprimentos de onda que não deveriam estar presentes na reação podem contribuir de forma negativa propiciando a ocorrência de outras reações em paralelo.

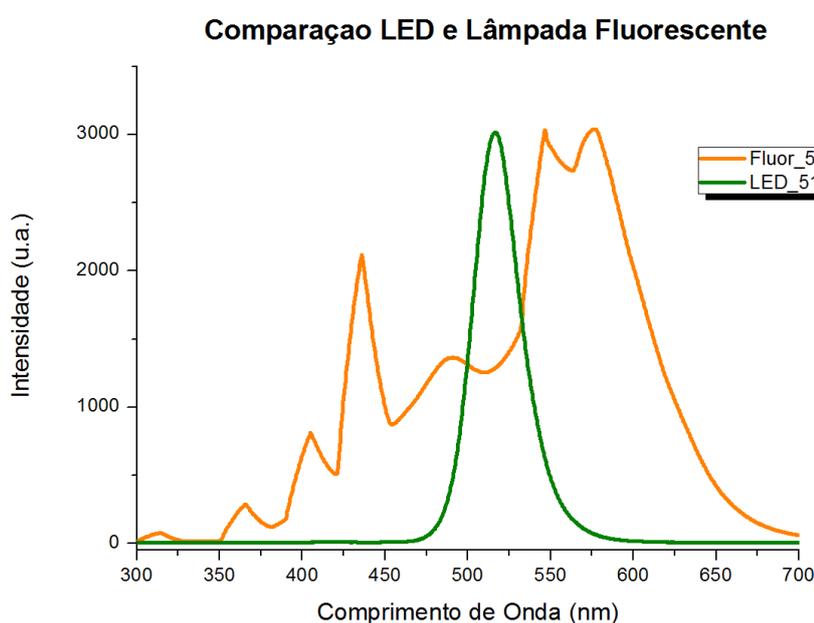


Figura 5.7 – Espectro de emissão da lâmpada fluorescente e do *LED* utilizados nos reatores fotoquímicos comparados.

5.6 - Actinometria

Foi empregada a técnica de actinometria para medir a intensidade luminosa no interior do reator fotoquímico a *LEDs* e o de referência, o reator fotoquímico Rayonet® que utiliza lâmpadas fluorescentes, com objetivo de comparar a intensidade luminosa dos reatores.

Para que esta comparação seja coerente, é necessário que a configuração de ambos os reatores, seja o mais semelhante possível. O primeiro passo é encontrar entres as duas fontes de excitação luminosas (*LEDs* e lâmpadas fluorescentes) com

picos de emissão próximos. A Figura 5.8 mostra o espectro de emissão luminosa do *LED* UV-A 374 nm e a lâmpada fluorescente 350 nm que foram utilizadas no experimento. Podemos constatar que os espectros são muito parecidos e estão dentro do espectro de absorção do actinômetro Ferrioxalato de Potássio que compreende entre 250–500 nm.

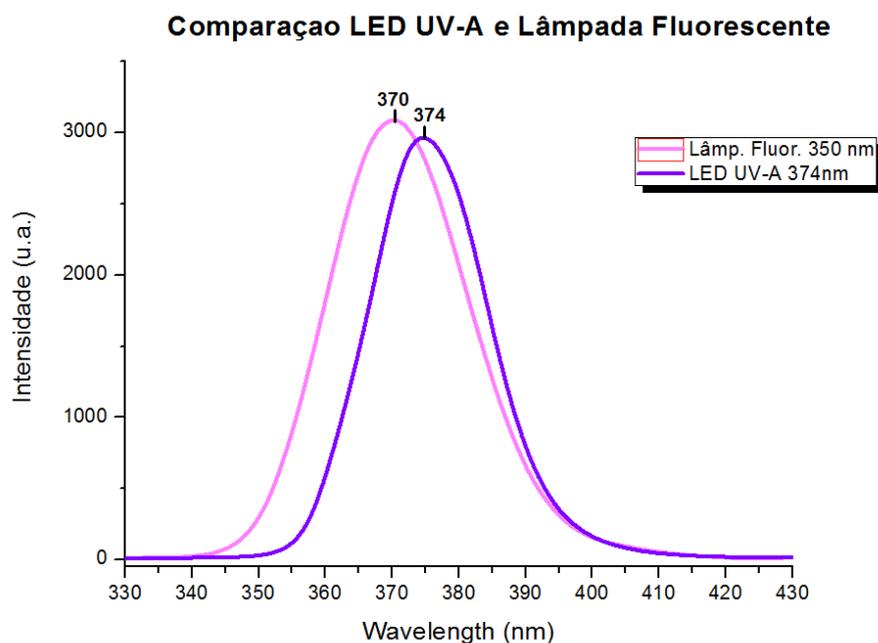


Figura 5.8 – Espectros de excitação da lâmpada fluorescente 350 nm e o *LED* UV-A de 374 nm

O segundo passo compreende em estimar o número de lâmpadas fluorescente que aproximadamente equivalem a uma determinada quantidade de *LEDs*. O reator fotoquímico a *LEDs* foi configurado de forma a acomodar 4 colunas contendo 10 *LEDs* cada, para cada *LED* de cor diferente. Portanto uma obter uma equivalência razoável utilizamos 4 lâmpadas fluorescentes no reator fotoquímico da Rayonet®.

Empregando o reator fotoquímico a *LEDs*, deu-se procedimento ao experimento conforme descrito no capítulo 4.3.2, utilizando os *LEDs* como pico de emissão em 374 nm. Obtiveram-se quatro espectros de absorção molecular, respectivamente em 10 s, 30 s, 60 s de excitação luminosa no interior do reator e por último um amostra de referência, que não foi irradiada. Os resultados obtidos podem ser visualizados através dos espectros apresentados na Figura 5.9.

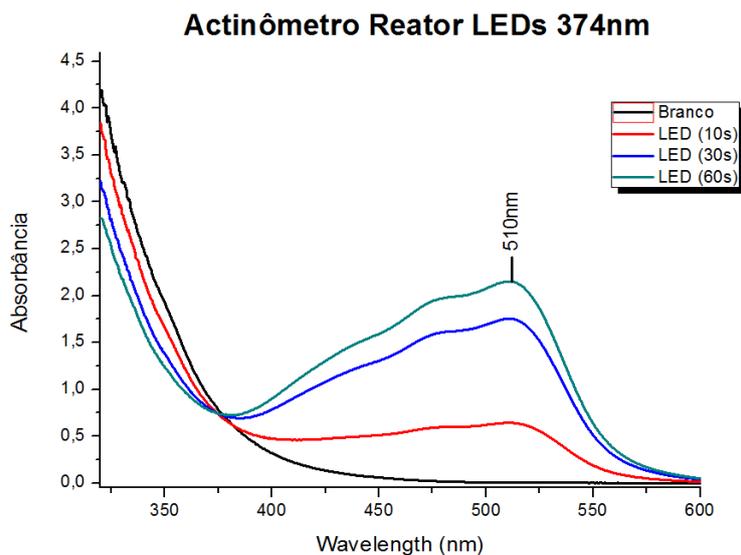


Figura 5.9 – Espectro de absorção molecular do actinômetro Ferrioxalato Potássio no interior do reator fotoquímico a *LEDs*

Agora empregando o reator fotoquímico da Rayonet® utilizando lâmpadas fluorescentes como pico de emissão em 370 nm. Aplicou-se o mesmo procedimento experimental aplicado ao reator fotoquímico a *LEDs*. Obtiveram quatro espectros de absorção molecular, respectivamente em 10 s, 30 s, 60 s de excitação luminosa no interior do reator e por ultimo um amostra de referência que não foi irradiada. Os resultados obtidos podem ser visualizados através do espectro apresentados na Figura 5.10.

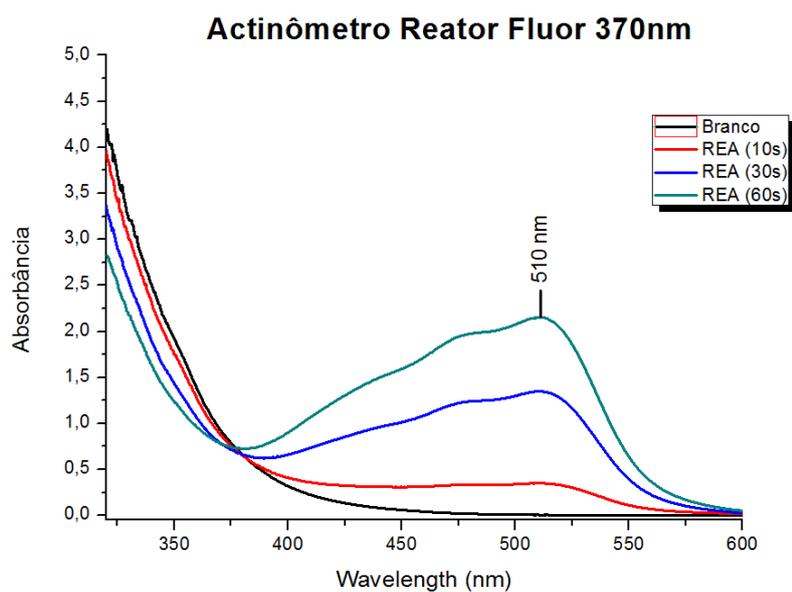


Figura 5.10 – Espectro de absorção molecular do actinômetro Ferrioxalato Potássio no interior do reator fotoquímico da Rayonet®

Determinado os valores da diferença da absorbância em 510 nm da solução irradiada e a de referência do actinômetro Ferrioxalato de Potássio para ambos os reatores fotoquímicos, procede-se os cálculos para obter o valor da intensidade luminosa conforme descrito no capítulo 4.3.2. obtendo os seguintes resultados:

Tabela 5.1 – Valores das intensidades luminosas incidentes nos reatores fotoquímicos

Reator Fotoquímico	Fonte de Excitação Luminosa	Intensidade Luminosa (einstein s ⁻¹)
<i>LEDs</i>	<i>LED 374 nm</i>	7,80 x 10⁻⁵
Rayonet®	Lâmp. Fluorescente 370 nm	5,77 x 10⁻⁵

Analisando o resultado dos cálculos obtidos para a intensidade luminosa incidente nos reatores, observamos que o reator fotoquímico a *LED* apresentou uma intensidade luminosa **26%** maior que o reator convencional da Rayonet®. Vários fatores podem ter contribuído para este resultado, como: maior intensidade luminosa dos *LEDs* em relação a lâmpadas fluorescentes e também a geometria óptica dos reatores.

5.6.1 - Teste da Seletividade Espectral dos *LEDs*

Como objetivo de comprovar a importância da seletividade espectral dos *LEDs* nas reações fotoquímicas, foi realizado o mesmo experimento utilizando o actinômetro Ferrioxalato de Potássio apresentado no capítulo 4.3.2. Sabendo que a reação fotoquímica deste actinômetro ocorre com absorção luz no intervalo de 253 a 500 nm. Utilizando o reator fotoquímico a *LEDs*, quatro amostras do actinômetro foram irradiadas por *LEDs* com pico de emissão luminoso diferentes, por um período de tempo de 60 s cada. Utilizou-se como referência uma amostra do actinômetro que não foi irradiada.

Na Tabela 5.2, podemos visualizar algumas das características dos *LEDs* utilizados neste experimento.

Tabela 5.2 – Características dos *LEDs* utilizados no experimento de actinômetria

Cor do <i>LED</i>	Pico de Emissão Luminosa (nm)	Largura da Banda Espectral (nm)
UV-A	374	50
Violeta	395	50
Azul	467	50
Verde	513	50

Através do espectro de absorção apresentado na Figura 5.11, podemos visualizar o resultado da reação fotoquímica do actinômetro Ferrioxalato de Potássio para cada *LED* em que a amostra foi irradiada. Podemos observar que o rendimento da reação é maior para o *LED* com pico de emissão em 375 nm e vai diminuindo à medida que aumenta do comprimento de onda do pico de emissão de cada *LED*.

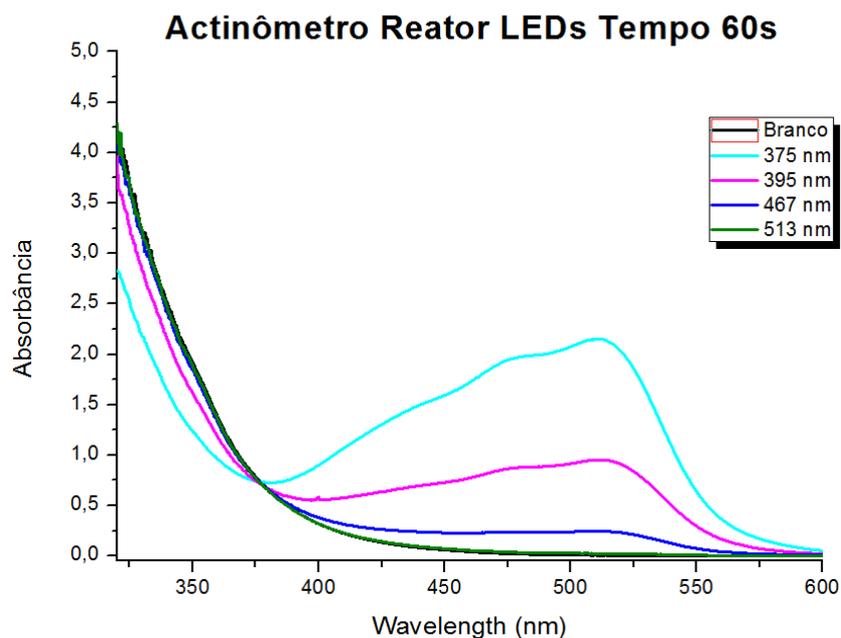


Figura 5.11 – Espectro de absorção molecular do actinômetro Ferrioxalato Potássio utilizando 4 *LEDs* de com pico de emissão diferentes.

Ainda analisando os espectros de absorção da Figura 5.11, podemos constatar que o espectro de absorção do *LED* com pico de emissão em 513 nm é igual ao espectro da amostra de referência, evidenciando que a reação fotoquímica do actinômetro não aconteceu, e de fato não deveria acontecer, pois sabemos que a reação fotoquímica deste actinômetro só acontece com absorção luz no intervalo de 253 à 500 nm. Portanto, os *LEDs* com pico de emissão em 513 nm esta fora banda de absorção desta reação, portanto a reação não acontece.

Com base nas observações acima, repetimos novamente o experimento utilizando o actinômetro Ferrioxalato de Potássio, desta vez usando como fontes de excitação luminosa os *LEDs* com pico de emissão em 513 nm e a lâmpadas fluorescentes com pico de emissão em 575 nm. Os resultados obtidos podem ser visualizados através do espectro apresentados na Figura 5.12.

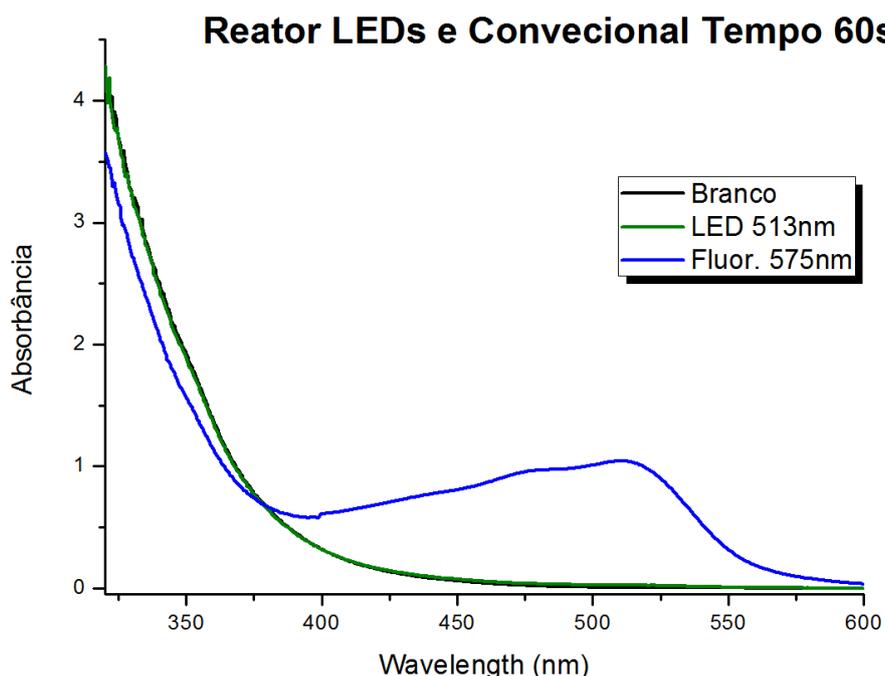


Figura 5.12 – Espectro de absorção molecular do actinômetro Ferrioxalato de Potássio utilizando como fonte de excitação luminosa: *LEDs* com pico de emissão luminosa em 513 nm e lâmpadas fluorescentes com picos de excitação luminosa em 575 nm

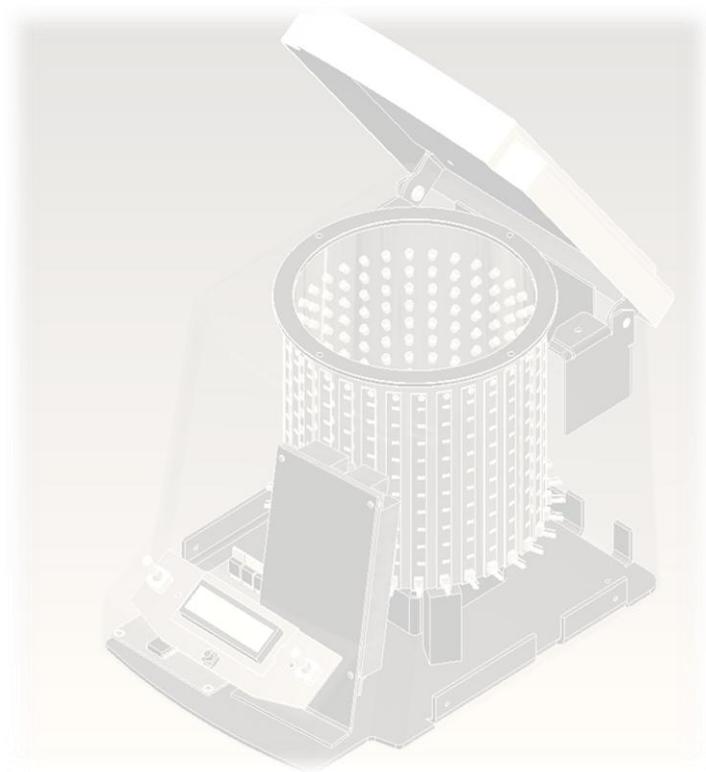
Analisando os espectros de absorção da Figura 5.12, podemos constatar que o espectro de absorção do *LED* com pico de emissão em 513 nm é igual ao espectro da amostra de referência, evidenciando que a reação fotoquímica do actinômetro não aconteceu, o mesmo não podemos dizer para o espectro em que foi utilizando a

lâmpada fluorescente com pico de emissão em 575 nm. A explicação para isto está na seletividade espectral dos *LEDs* quando comparadas as das lâmpadas fluorescentes, como podemos visualizar na Figura 5.7. Os *LEDs* de forma geral apresentam uma largura de banda de aproximadamente 50 nm, já as lâmpadas fluorescentes, no caso específico desta que foi utilizada no experimento podem chegar a uma largura de banda de 300 nm.

Devido à característica do espectro de emissão da lâmpada fluorescente ser pouco seletivo, propicia que outros comprimentos de onda influenciem na reação fotoquímica, que de fato ocorreu neste experimento.

Através deste experimento comprovamos a importância de utilizar fonte de excitação luminosa que possuam banda de emissão estreita, para que não ocorram influências negativas nas reações fotoquímicas, causadas por comprimentos de onda indesejáveis. Assim, os *LEDs* representam uma boa alternativa em relação às lâmpadas fluorescentes.

Capítulo 6: Conclusões



6 - CONCLUSÕES

Resgatando a proposta de trabalho inicial que foi apresentada: “Desenvolver de um reator fotoquímico Nacional”, pode-se concluir que não só obtivemos êxito na proposta apresentada, mas também fomos capazes de ir mais longe, conseguimos inovar e promover melhorias significativas em relação aos reatores fotoquímicos que atualmente estão disponíveis no mercado.

A construção do protótipo do reator fotoquímico a *LEDs* representa não só um avanço tecnológico em comparação aos produtos similares, mas também um ganho significativo na eficiência luminosa e proporciona maior seletividade na banda de emissão dos *LEDs*, conforme foi demonstrado através dos resultados experimentais. Ainda sem contar com os recursos que foram implementados como: controle da intensidade luminosa, tempo de excitação programado etc.

O sucesso deste trabalho foi possível devido à utilização das ferramentas certas e recursos computacionais de última geração que contemplaram todas as etapas de desenvolvimento do projeto: *design* estrutural, projeto da eletrônica embarcada e *firmware* do microcontrolador. Assim, foi possível construir com precisão um protótipo virtual com todas as prerrogativas de um produto real, que viabilizou a construção de um protótipo físico. O resultado final atingiu um alto grau de satisfação, pois conseguimos unir um *design* agradável a uma estrutura funcional que atendesse as necessidades do projeto. Uma eletrônica inteligente e eficiente a uma interface simples e intuitiva para o usuário do equipamento.

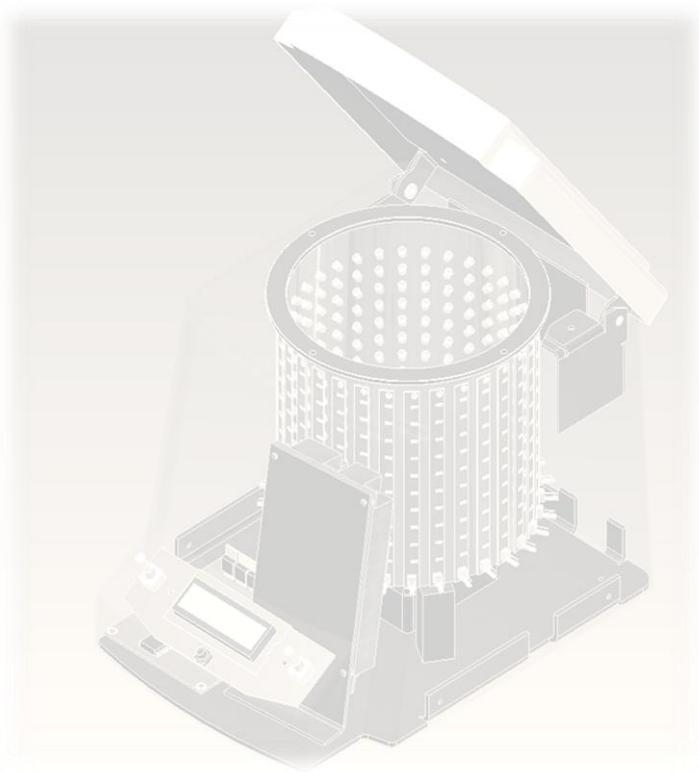
Com a obtenção de resultados que comprovam não só a equivalência, mas também aumento na eficiência luminosa através da substituição da fonte de excitação luminosa tradicional das lâmpadas fluorescentes pelas fontes de compostas por *LEDs* (*Diodos Emissores de Luz*), conseguimos implementar e viabilizar uma importante e fundamental inovação a este equipamento com todas as vantagens proporcionadas pela tecnologia dos *LEDs*, tais como:

- Tecnologia limpa livre de mercúrio, e reciclável.
- Maior eficiência na conversão em energia elétrica em energia luminosa, conseqüentemente um menor consumo de eletricidade e menor geração de calor.
- Maior seletividade, ou seja, banda e emissão luminosa mais estreita.
- Maior durabilidade dos *LEDs*, (até 100 vezes maior quando comparadas as lâmpadas fluorescente).

– Implementação de sistemas microcontrolados, promovendo controle de intensidade luminosa, tempo de excitação programado, verificação de temperatura, interfase gráfica, etc.

Finalizamos este trabalho com a construção de um reator fotoquímico nacional que traz consigo varias inovações tecnológicas. E provamos que nós brasileiros não só somos capazes de dominar tecnologias que ainda somos dependentes, mas também conseguimos ir além, inovar, aprimorar e torná-las mais eficiente.

Capítulo 7: Sugestões de Trabalhos Futuros



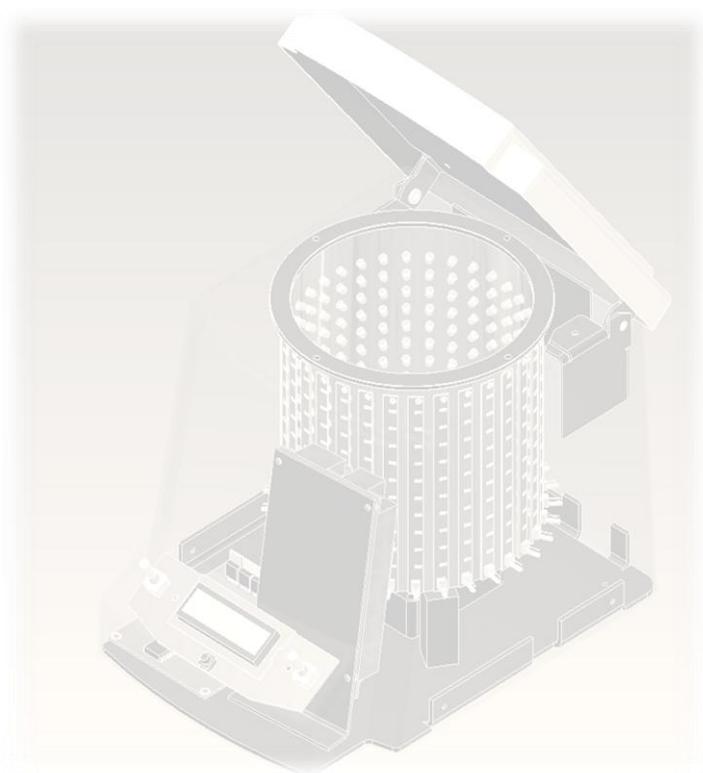
7 - SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Comprovada a viabilidade de construir reator fotoquímico utilizando como fonte de excitação luminosa os *LEDs*, amplia as possibilidades de construir outros reatores com características diferentes, como:

- Reator de diversos tamanhos que se adequem às necessidades do projeto, devido tamanho miniaturizado dos *LEDs*.
- Reator com *LEDs* de um único comprimento de onda, específico para uma determinada reação fotoquímica.
- Reatores com *LEDs* de alta potência para aumentar a cinética das reações fotoquímicas.
- Implementar novos acessórios ao reator fotoquímico como: agitador magnético, sistema para controlar a temperatura da amostra etc.
- Melhorar o gerenciamento operacional do reator fotoquímico através do desenvolvimento de um *software* que promova a interface com um desktop ou laptop.
- Aplicar esta tecnologia no desenvolvimento de FotoBioReatores.

Estas são algumas possibilidades de trabalhos futuros, acredito que muitas outras irão surgir com a utilização do reator fotoquímico a *LED* em aplicações que necessitem deste dispositivo.

Capítulo 8: Referências Bibliográficas



8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TORRES, C. M. A. *Física Ciência e Tecnologia*. São Paulo : Moderna, 2001.
2. AMALDI, U. *Imagens da Física*. São Paulo : Scipione, 1997.
3. CARRON, W. e GUIMARÃES, O. *As Faces da Física*. São Paulo : Moderna, 1997.
4. MUROV, L. S. *Hadbook of Photochemistry*. New York : Dekker INC, 1973.
5. GOGATE, P. R. e PANDIT, A. B. *A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions*. s.l. : Advances in Evironmental Research, 2004. pp. 501-551. Vol. 8.
6. ROHATGI, K. K. e MUKHERJEE, K. K. *Fundamentals of Photochemistry (revised edition)*. New Delhi : Wiley Eastern Limeted, 1986.
7. BRAUN, A. M., MAURETTE, M. T. e OLIVETOS, E. *Photochemical Technology*. England : John Wiley & Sons Ltd, 1991.
8. BRASLAVSKY, S. E., HOUK, K. N. e VERHOEVEN, J. W. *Glossary of Terms Used in Photochemistry*. 2. s.l. : March, 1996.
9. RABL, A. *Active Solar Collectors and their Applications*. Oxford : Oxford University Press, 1985.
10. RABEK. *Experimetal Methods in Photochemistry and Photophysics Part 2*. New York : John Wiley & Sons, 1982.
11. CRUZ, M. D. da. *Inventor 2010 – Prototipagem Digital*. São Paulo : Érica, 2009.
12. BALDAM, R. *AutoCAD 2009 - Utilizando Totalmente*. São Paulo : Érica, 2008.
13. CRUZ, M. D. da. *Autodesk Inventor 9 – Teoria e Prática*. São Paulo : Érica, 2004.
14. TAVARES, A. B. *3ds max 8 – Guia autorizado Autodesk*. São Paulo : Elsevier, 2006.
15. CRUZ, M. D. da. *Inventor 2009 – Prototipagem Digital*. São Paulo : Érica, 2009.
16. OLIVEIRA, A. de. *Modelagem Automotiva e de Produtos com Rhinoceros 3.0 e 3ds max 8*. São Paulo : Érica, 2005.
17. FILHO, A. A. *Elementos Finitos - A Base da Tecnologia CAE - Análise Dinâmica*. São Paulo : Érica, 2006.
18. BOYLESTAD, R. L. *Introdução à Análise de Circuitos*. São Paulo : Person Prentice Hall, 2007.
19. OLIVEIRA, A. S. de. *Sistemas Embarcados*. São Paulo : Érica, 2006.
20. ALVES, J. L. L. *Instrumentação, Controle e Automação de Processos*. Rio de Janeiro : LTC, 2005.

21. GARCIA, P. A. *Eletrônica Digital - Teoria e Laboratório*. São Paulo : Érica, 2006.
22. BALBINOT, A. *Instrumentação e Fundamentos de Medidas*. Rio de Janeiro : LTC, 2006. Vol. 1 e 2.
23. ZANGO, W. S. *Microcontroladores PIC18 com Linguagem C*. São Paulo : Érica, 2010.
24. NALON, J. A. *Introdução ao Processamento Digital de Sinais*. Rio de Janeiro : LTC, 2009.
25. SILVA, R. A. *Programando Microcontroladores PIC*. São Paulo : Ensino Profissional, 2006.
26. PEREIRA, F. *Microcontroladores PIC - Programando em C*. São Paulo : Érica, 2003.
27. MIYADAIRA, A. N. *Microcontroladores PIC18 - Aprenda a programar em linguagem C*. São Paulo : Érica, 2009.
28. ALBUQUERQUE, R. O. *Utilizando Eletrônica com AO, SCR, TRIAC, UJT, PUT, CI 555, LDR, LED, FET e IGBT*. São Paulo : Érica, 2009.
29. CRUZ, E. C. A. *Eletrônica Aplicada*. São Paulo : Érica, 2007.
30. BOYLESTAD, R. L. *Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos*. São Paulo : Person Prentice Hall, 2004.
31. PEREIRA, F. *Microcontrolador PIC18 Detalhado - Hardware e software*. São Paulo : Érica, 2010.
32. SANTIAGO, M. O. *Síntese, Caracterização e Estudos Cinéticos da Isomerização de Compostos de Ru(II) Contendo Ligantes (X-bipy) (X= -H, -NO₂, -Me, -COOH, -SMe, O=SMe, -Cl, -OMe)*. São Carlos : Programa de Pós-Graduação - UFSCar, 2004. Tese de Doutorado.
33. QUEIROZ, S. L., et al. *The reactivity of five-coordinate Ru(II) (1,4-bis(diphenylphosphino)butane) complexes with the N-donor ligands: ammonia, pyridine, 4-substituted pyridines, 2,2'-bipyridine, bis(o-pyridyl)amine, 1,10-phenanthroline, 4,7-diphenylphenanthroline and ethylenod*. s.l.: Inorganica Chimica Acta - Elsevier, 1998. p. 209. Vol. 267.
34. NASCIMENTO, F. B. *Estudos Cinéticos e Fotoquímicos de Compostos de Ru(II) com Ligantes Bipiridínicos e Bifosfínicos de Fórmula Geral cis-[RuCl₂(P-P)(N-N)] (P-P = bifosfinas e N-N – N-heterocíclicos bidentados)*. São Carlos : Programa de Pós Graduação - UFSCar, 2010. Tese de Doutorado.