ALEXANDRE COELHO DA SILVA D'AVILA

**DEGRADAÇÃO DO PESTICIDA AMICARBAZONA EM MEIO
AQUOSO PELO PROCESSO TiO_2 /UV IRRADIADO POR LUZ SOLAR**

São Paulo
2012

ALEXANDRE COELHO DA SILVA D'AVILA

DEGRADAÇÃO DO PESTICIDA AMICARBAZONA EM MEIO AQUOSO
PELO PROCESSO TiO_2 /UV IRRADIADO POR LUZ SOLAR

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção de título de
Mestre em Engenharia

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:

Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa
Teixeira

São Paulo
2012

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 26 de setembro de 2012.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

D'Avila, Alexandre Coelho da Silva
Degradação do pesticida amicarbazona em meio aquoso
pelo
processo TiO_2 /UV irradiado por luz solar / A.C.S. D'Avila. -- São
Paulo, 2012.
146 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade
de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Efluentes (Tratamento) 2. Pesticidas 3. Fotocatálise com
luz solar I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. De-
partamento de Engenharia Química II. t.

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho à minha família, amigos
e a todas as pessoas que ajudaram na minha
formação pessoal e profissional.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais por me proporcionarem condições para que eu conseguisse ter a formação que tenho.

A todos os professores que tive desde a infância e principalmente ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira pela orientação, paciência e por todo apoio.

A todos os amigos com quem convivi durante este tempo e aos funcionários do Departamento de Engenharia Química da EPUSP.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Por fim agradeço a Deus pela oportunidade e dificuldades que foram enfrentadas.

EPÍGRAFE

*“Agradeço todas as dificuldades que
enfrentei; não fosse por elas, eu não teria
saído do lugar. As facilidades nos
impedem de caminhar. Mesmo as críticas
nos auxiliam muito.”*

Chico Xavier

RESUMO

Os processos oxidativos avançados (POAs) têm sido apontados como alternativa eficiente para a degradação de poluentes recalcitrantes. Entre os POAs, a fotocatalise utilizando luz solar vem sendo muito estudada tendo em vista sua aplicação no tratamento de efluentes aquosos contendo pesticidas. No presente trabalho, estudou-se a degradação do herbicida amicarbazona (AMZ) por meio do processo TiO_2/UV em um reator com coletores parabólicos compostos irradiados por luz solar. Os experimentos foram realizados segundo uma matriz Doehlert para o estudo da influência da concentração inicial de AMZ ($20\text{-}100\text{ mg L}^{-1}$), da concentração de catalisador ($0,1\text{-}1\text{ g L}^{-1}$) e do número de tubos expostos à luz solar ($1\text{-}9$). Amostras retiradas ao longo do tempo foram analisadas quanto às concentrações de AMZ e de carbono orgânico total (TOC). As medidas radiométricas realizadas indicaram que a radiação UVB-UVA correspondeu em média a ca. 4% da radiação solar total incidente entre $310\text{-}2800\text{ nm}$; a actinometria de ferrioxalato indicou fluxo fotônico médio de $3,58 \times 10^{-5}\text{ mol f\acute{o}tons m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ para dias ensolarados típicos. O processo TiO_2/UV mostrou-se eficiente para degradação do pesticida, que foi totalmente removido antes de 45 minutos de tratamento, para as seguintes condições: $[\text{AMZ}]_0 = 21,3\text{ mg L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5\text{ g L}^{-1}$; e 7 tubos. Contudo, nesse caso houve apenas ca. 24% de mineralização e na grande maioria dos casos os valores de TOC permaneceram praticamente constantes, o que indica a formação de sub-produtos recalcitrantes, cuja toxicidade e biodegradabilidade devem ser caracterizadas. A análise estatística dos resultados confirma os efeitos importantes da concentração inicial do pesticida e do número de tubos expostos (volume irradiado), cujo aumento permite compensar a menor incidência de radiação solar. Em alguns experimentos os resultados sugeriram que a degradação da AMZ foi favorecida pela maior concentração de TiO_2 . Na grande maioria dos casos os valores de A_{CM} foram inferiores a $50\text{ m}^2\text{ kg}^{-1}$, o que torna este parâmetro interessante para aumento de escala de processos fotocatalíticos irradiados por luz solar empregados no tratamento de efluentes aquosos contendo amicarbazona.

Palavras-Chaves: Pesticidas. Amicarbazona. Processos Oxidativos Avançados. POA, Fotocatalise Heterogênea. TiO_2 . Luz Solar. Radiação UV. Reator Coletor Composto Parabólico.

ABSTRACT

Advanced oxidative processes (AOP) have been considered as an efficient alternative for the degradation of recalcitrant pollutants. Photocatalysis using solar radiation has been studied for the treatment of wastewaters containing pesticides. In this work, the degradation of the herbicide amicarbazone (AMZ) by the TiO_2 /UV process was studied in a reactor equipped with compound parabolic collectors irradiated by solar light. The experiments were carried out according to a Doehlert matrix to study the effects AMZ initial concentration (20-100 mg L^{-1}), catalyst concentration (0.1-1 g L^{-1}), and number of tubes exposed to solar light (1-9). Samples were analyzed for AMZ and total organic carbon (TOC) concentrations. Radiometric measurements indicated that UVB-UVA radiation corresponded in average to about 4% of the solar radiation between 310-2800 nm; ferrioxalate actinometry resulted in an average photonic flux of $3.58 \times 10^{-5} \text{ mol f\acute{o}tons m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ for typical sunny days. The TiO_2 /UV process showed to be efficient for the degradation of the pesticide, which was completely removed before 45 minutes of treatment, for the following conditions: $[\text{AMZ}]_0 = 21.3 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0.5 \text{ g L}^{-1}$; and 7 tubes. However, in this case only ca. 24% of mineralization was achieved, and in most cases TOC values remained practically constant, indicating the formation of recalcitrant by-products whose toxicity and biodegradability should be characterized. Statistical analysis of the results confirmed important effects of pesticide initial concentration and number of tubes exposed (irradiated volume), whose increase enables to compensate the lower incidence of solar radiation. Some experimental results suggested that AMZ degradation was favored by higher TiO_2 concentrations. In most cases the values of A_{CM} were lower than $50 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$, in such a way that this parameter is interesting for scale-up of solar irradiated photocatalytic processes used in the treatment of amicarbazone-containing wastewaters.

Keywords: Pesticides. Amicarbazone. Advanced Oxidative Processes AOP Heterogeneous Photocatalysis. TiO_2 . Solar Light. Radiation UV. Reactor Compound Parabolic Collector. CPC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Visão geral das tecnologias de tratamento de água e efluentes mais comuns (Adaptado de OPPENLANDER, 2003).....	32
Figura 3.2 - Aplicações de POAs de acordo com o comprimento de onda (Adaptado de OPPENLANDER, 2003).....	34
Figura 3.3 - Esquema de reações de oxidação fotocatalíticas. M e N representam moléculas do substrato com diferentes potenciais de redução (Adaptado de OPPENLANDER, 2003).....	36
Figura 3.4 - Tamanho médio de partícula de TiO ₂ suspenso em água em função do pH, para [TiO ₂]=0,2 g L ⁻¹ (Adaptado de GALVEZ , RODRIGUEZ, 2003).....	38
Figura 3.5 - Estrutura química do herbicida amicarbazona.....	41
Figura 3.6 - Diagrama das plantas "gêmeas" (Adaptado de Malato et al., 2002).....	46
Figura 3.7 - Visão parcial da planta de demonstração SOLARDETOX (Espanha) (Malato et al., 2002).....	48
Figura 3.8 - Distâncias e dimensões relativas entre o Sol e a Terra (Adaptado de DUFFIE; BECKMAN, 1991).....	51
Figura 3.9 - Distribuição do espectro solar entre 0,2 e 4,5 µm (Adaptado de MALATO et al., 2000).....	53
Figura 3.10 - Espectro solar na superfície da Terra (Plataforma Solar de Almeria, Espanha) entre 300 e 1100 nm (Adaptado de GALVEZ e MALATO, 2003).....	54
Figura 3.11 - Desenho esquemático da distribuição da radiação difusa na abóbada celeste, mostrando as componentes circunsolar e horizontal somadas à componente isotrópica (Adaptado de DUFFIE;BECKMAN, 1991).....	56
Figura 3.12 - Radiação direta, difusa e refletida pelo solo em uma superfície inclinada (Adaptado de DUFFIE; BECKMAN, 1991).....	59

Figura 3.13 - Coletores (a) PTC e (b) CPC.....	63
Figura 4.14 - Reator com coletores CPC utilizado nos experimentos e espectro de transmitância dos tubos.....	66
Figura 4.15 - Esquema do equipamento experimental.....	67
Figura 4.16 - (a) Piranômetro acoplado a anel de sombreamento; (b) Piranômetros e radiômetro.....	68
Figura 4.17 - Arranjo dos experimentos da matriz Doehlert. Os números entre parênteses correspondem ao número dos experimentos, conforme a Tabela 4.1.....	71
Figura 5.18 - Resultados do experimento actinométrico realizado no dia 29/04/2011 para a determinação do fluxo de fótons.....	75
Figura 5.19 - Resultados do experimento não irradiado. Condições: 5 tubos; [AMZ] ₀ = 60 mg L ⁻¹ ; [TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹	77
Figura 5.20 - Resultados do experimento realizado sem catalisador. Condições: [AMZ] ₀ = 60 mg L ⁻¹ ; 5 tubos.....	78
Figura 5.21 (Cont.) - Resultados dos experimentos no ponto central repetidos três vezes. Condições: [TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 60 mg L ⁻¹ (nominal); 5 tubos.....	81
Figura 5.22 - Resultados dos experimentos realizados borbulhando-se argônio e oxigênio. Condições do ponto central: [TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 60 mg L ⁻¹ (nominal); 5 tubos.....	82
Figura 5.23 - Resultados de [AMZ] em função do tempo. Experimento 1 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 60 mg L ⁻¹ (nominal); 5 tubos), experimento 2 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 59,9 mg L ⁻¹ ; 9 tubos) e experimento 5 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 56,8 mg L ⁻¹ ; 1 tubo).....	84
Figura 5.24 - Resultados de [AMZ] em função da energia UV acumulada. Experimento 1 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 60 mg L ⁻¹ (nominal); 5 tubos), experimento 2 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 59,9	

mg L ⁻¹ ; 9 tubos) e experimento 5 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 56,8 mg L ⁻¹ ; 1 tubo).....	85
Figura 5.25 - Resultados de temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD), pH, TOC, TC, IC, irradiância UV, energia UV acumulada e [AMZ] em função do tempo para os experimentos 1-1, 1-2, 1-3, 2 e 5.....	86
Figura 5.26 - Resultados de [AMZ] em função do tempo. Experimento 3 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 86,7 mg L ⁻¹ ; 7 tubos) e experimento 11 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 89,5 mg L ⁻¹ ; 3 tubos).....	87
Figura 5.27 - Resultados de temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD), pH, TOC, TC, IC, irradiância UV, energia UV acumulada e [AMZ] em função do tempo para os experimentos 3 e 11.	88
Figura 5.28 - Resultados de [AMZ] em função da energia UV acumulada. Experimento 3 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 86,7 mg L ⁻¹ ; 7 tubos) e experimento 11 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 89,5 mg L ⁻¹ ; 3 tubos).....	89
Figura 5.29 - Resultados de [AMZ] em função do tempo. Experimento 6 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 23,1 mg L ⁻¹ ; 3 tubos) e experimento 8 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 21,3 mg L ⁻¹ ; 7 tubos).....	90
Figura 5.30 - Resultados de temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD), pH, TOC, TC, IC, irradiância UV, energia UV acumulada e [AMZ] em função do tempo para os experimentos 6 e 8..	91
Figura 5.31 - Resultados de [AMZ] em função da energia UV acumulada. Experimento 6 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 23,1 mg L ⁻¹ ; 3 tubos) e experimento 8 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 21,3 mg L ⁻¹ ; 7 tubos).....	92

Figura 5.32 - Resultados de [AMZ] em função do tempo. Experimento 6 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 23,1 mg L ⁻¹ ; 3 tubos) e experimento 11 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 89,5 mg L ⁻¹ ; 3 tubos).....	93
Figura 5.33 - Resultados de temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD), pH, TOC, TC, IC, irradiância UV, energia UV acumulada e [AMZ] em função do tempo para os experimentos 6 e 11.	94
Figura 5.34 - Resultados de [AMZ] em função da energia UV acumulada. Experimento 6 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 23,1 mg L ⁻¹ ; 3 tubos) e experimento 11 ([TiO ₂] = 0,5 mg L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 89,5 mg L ⁻¹ ; 3 tubos).....	95
Figura 5.35 - Resultados de [AMZ] em função do tempo. Experimento 3 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 86,7 mg L ⁻¹ ; 7 tubos) e experimento 8 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 21,3 mg L ⁻¹ ; 7 tubos).....	96
Figura 5.36 - Resultados de temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD), pH, TOC, TC, IC, irradiância UV, energia UV acumulada e [AMZ] em função do tempo para os experimentos 3 e 8..	97
Figura 5.37 - Resultados de [AMZ] em função da energia UV acumulada. Experimento 3 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 86,7 mg L ⁻¹ ; 7 tubos) e experimento 8 ([TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 21,3 mg L ⁻¹ ; 7 tubos).....	98
Figura 5.38 - Resultados de [AMZ] em função do tempo. Experimento 4 ([TiO ₂] = 0,826 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 64,9 mg L ⁻¹ ; 7 tubos) e experimento 12 ([TiO ₂] = 0,826 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 77,5 mg L ⁻¹ ; 3 tubos).....	99
Figura 5.39 - Resultados de temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD), pH, TOC, TC, IC, irradiância UV, energia UV acumulada e [AMZ] em função do tempo para os experimentos 4 e 12.	100

Figura 5.40 - Resultados de [AMZ] em função da energia UV acumulada. Experimento 4 ([TiO ₂] = 0,826 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 64,9 mg L ⁻¹ ; 7 tubos) e experimento 12 ([TiO ₂] = 0,826 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 77,5 mg L ⁻¹ ; 3 tubos).....	101
Figura 5.41 - Resultados de [AMZ] em função do tempo. Experimento 7 ([TiO ₂] = 0,174 mg L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 42,4 mg L ⁻¹ ; 3 tubos) e experimento 9 ([TiO ₂] = 0,174 mg L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 45,6 mg L ⁻¹ ; 7 tubos).....	101
Figura 5.42 - Resultados de temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD), pH, TOC, TC, IC, irradiância UV, energia UV acumulada e [AMZ] em função do tempo para os experimentos 7 e 9.	102
Figura 5.43 - Resultados de [AMZ] em função da energia UV acumulada. Experimento 7 ([TiO ₂] = 0,174 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 42,4 mg L ⁻¹ ; 3 tubos) e experimento 9 ([TiO ₂] = 0,174 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 45,6 mg L ⁻¹ ; 7 tubos).....	103
Figura 5.44 - Resultados de [AMZ] em função do tempo. Experimento 10 ([TiO ₂] = 0,174 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 78,1 mg L ⁻¹ ; 5 tubos) e experimento 13 ([TiO ₂] = 0,826 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 30,1 mg L ⁻¹ ; 5 tubos).....	104
Figura 5.45 - Resultados de temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD), pH, TOC, TC, IC, irradiância UV, energia UV acumulada e [AMZ] em função do tempo para os experimentos 10 e 13.	105
Figura 5.46 - Resultados de [AMZ] em função da energia UV acumulada. Experimento 10 ([TiO ₂] = 0,174 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 78,1 mg L ⁻¹ ; 3 tubos) e experimento 13 ([TiO ₂] = 0,826 g L ⁻¹ ; [AMZ] ₀ = 30,1 mg L ⁻¹ ; 7 tubos).....	106
Figura 5.47 - Quantidade de AMZ degradada em ordem decrescente considerando os experimentos que utilizaram [TiO ₂] = 0,5 g L ⁻¹ (as condições de cada experimento são apresentadas no eixo x).....	107

Figura 5.48 - Quantidade de AMZ degradada em ordem crescente considerando os experimentos que utilizaram $[TiO_2] = 0,174 \text{ g L}^{-1}$ (as condições de cada experimento são apresentadas no eixo x).....	108
Figura 5.49 - Quantidade de AMZ degradada em ordem decrescente considerando os experimentos que utilizaram $[TiO_2] = 0,826 \text{ g L}^{-1}$ (as condições de cada experimento são apresentadas no eixo x).....	108
Figura 5.50 - Energia solar UV (300-385 nm) acumulada por área (kJ m^{-2}) e energia total (kJ) (as condições de cada experimento são apresentadas no eixo y).....	109
Figura 5.51 - Resultados de $[AMZ]$ em função do tempo para todos os experimentos.....	110
Figura 5.52 - Resultados de TOC em função do tempo para todos os experimentos.....	110
Figura 5.53 - Resultados de pH em função do tempo para todos os experimentos.....	111
Figura 5.54 - Resultados de concentração de OD em função do tempo para todos os experimentos.....	111
Figura 5.55 - Resultados de temperatura em função do tempo para todos os experimentos.....	112
Figura 5.56 - Parâmetro Acm para os experimentos realizados.....	113
Figura 6.57 - (a) Comparação entre valores experimentais e calculados para a remoção porcentual de amicarbazona em 120 minutos de tratamento (Y_1 , mg L^{-1}). (b) Distribuição de resíduos em função dos valores experimentais da resposta.....	116
Figura 6.58 - Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de amicarbazona em 120 minutos de tratamento (Y_1 , mg L^{-1}). As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo (em valor absoluto) para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade ($t=2,7765$). X_1 : variável codificada	

correspondente ao número de tubos. X2: variável codificada correspondente a [AMZ]0; X3: variável codificada correspondente a [TiO2].....	116
Figura 6.59 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.1, que relaciona a remoção percentual de amicarbazona em 120 minutos de tratamento (Y1, %) com o número de tubos (variável codificada X1) e com [AMZ]0 (variável codificada X2). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). X3 = 0 (ponto central).....	118
Figura 6.60 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.1, que relaciona a remoção percentual de amicarbazona em 120 minutos de tratamento (Y1, %) com o número de tubos (variável codificada X1) e com [TiO2] (variável codificada X3). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). X2 = 0 (ponto central).....	119
Figura 6.61 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.1, que relaciona a remoção percentual de amicarbazona em 120 minutos de tratamento (Y1, %) com [AMZ]0 (variável codificada X2) e com [TiO2] (variável codificada X3). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). X1 = 0 (ponto central).....	120
Figura 6.62 - (a) Comparação entre valores experimentais e calculados para o parâmetro ACM (Y2, m ² kg ⁻¹). (b) Distribuição de resíduos em função dos valores experimentais da resposta.....	122
Figura 6.63 - Diagrama de Pareto para o parâmetro ACM (Y2, m ² kg ⁻¹). As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo (em valor absoluto) para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade (t=2,7765). X1: variável codificada correspondente ao número de tubos X2: variável codificada correspondente a [AMZ]0; X3: variável codificada correspondente a [TiO2].....	122

Figura 6.64 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.2, que relaciona o parâmetro ACM (Y_2 , $m^2 \text{ kg}^{-1}$) com número de tubos (variável codificada X_1) e com $[AMZ]_0$ (variável codificada X_2). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_3 = 0$ (ponto central).

.....124

Figura 6.65 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.2, que relaciona o parâmetro ACM (Y_2 , $m^2 \text{ kg}^{-1}$) com número de tubos (variável codificada X_1) e com $[TiO_2]$ (variável codificada X_3). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_2 = 0$ (ponto central).

.....125

Figura 6.66 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.2, que relaciona o parâmetro ACM (Y_2 , $m^2 \text{ kg}^{-1}$) com $[AMZ]_0$ (variável codificada X_2) e com $[TiO_2]$ (variável codificada X_3). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_1 = 0$ (ponto central).....126

Figura 6.67 - (a) Comparação entre valores experimentais e calculados para a remoção percentual de TOC em 120 minutos de tratamento (Y_3 , %). (b) Distribuição de resíduos em função dos valores experimentais da resposta.....128

Figura 6.68 - Diagrama de Pareto para a remoção percentual de TOC em 120 minutos de tratamento (Y_3 , %). As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo (em valor absoluto) para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade ($t=2,7765$) X_1 : variável codificada correspondente ao número de tubos X_2 : variável codificada correspondente a $[AMZ]_0$; X_3 : variável codificada correspondente a $[TiO_2]$128

Figura 6.69 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.3, que relaciona a variação da remoção percentual de TOC em 120 minutos de tratamento (Y_3 , %) com número de tubos (variável codificada X_1) e com

[AMZ] ₀ (variável codificada X ₂). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). X ₃ = 0 (ponto central).....	130
Figura 6.70 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.4, que relaciona a remoção percentual de TOC em 120 minutos de tratamento (Y ₃ , %) com número de tubos (variável codificada X ₁) e com [TiO ₂] (variável codificada X ₃). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). X ₂ = 0 (ponto central).....	131
Figura 6.71 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.3, que relaciona a remoção percentual de TOC em 120 minutos de tratamento (Y ₃ , %) com [AMZ] (variável codificada X ₂) e com [TiO ₂] (variável codificada X ₃). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). X ₁ = 0 (ponto central).....	132
Figura 6.72 - (a) Comparação entre valores experimentais e calculados para a variação de energia necessária para degradar 30% de AMZ (Y ₄ , kJ L ⁻¹). (b) Distribuição de resíduos em função dos valores experimentais da resposta.....	134
Figura 6.73 - Diagrama de Pareto para a variação de energia para degradar 30% de AMZ (Y ₄ , mg L ⁻¹). As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo (em valor absoluto) para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade (t=2,7765). X ₁ : variável codificada correspondente ao número de tubos X ₂ : variável codificada correspondente à concentração de AMZ; X ₃ : variável codificada correspondente à concentração de TiO ₂	134
Figura 6.74 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.4, que relaciona a variação da energia para degradar 30% de AMZ (Y ₄ , kJ L ⁻¹) com número de tubos (variável codificada X ₁) e com [AMZ] ₀ (variável codificada X ₂). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). X ₃ = 0 (ponto central).....	136

Figura 6.75 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.4, que relaciona a variação da energia para degradar 30% de AMZ (Y4, kJ L-1) com número de tubos (variável codificada X1) e com [TiO2] (variável codificada X3). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). X2 = 0 (ponto central).....	137
Figura 6.76 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.4, que relaciona a variação da energia para degradar 30% de AMZ (Y4, kJ L-1) com [AMZ]0 (variável codificada X2) e com [TiO2] (variável codificada X3). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). X1 = 0 (ponto central).....	138
Figura 6.77 - (a) Comparação entre valores experimentais e calculados para a variação de energia necessária para degradar 50% de AMZ (Y5, kJ L-1). (b) Distribuição de resíduos em função dos valores experimentais da resposta.....	140
Figura 6.78 - Diagrama de Pareto para a variação de energia para degradar 50% de AMZ (Y5, mg L-1). As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo (em valor absoluto) para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade ($t=2,7765$). X1: variável codificada correspondente ao número de tubos X2: variável codificada correspondente à concentração de AMZ; X3: variável codificada correspondente à concentração de TiO2.....	140
Figura 6.79 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.5, que relaciona a variação da energia para degradar 30% de AMZ (Y5, kJ L-1) com número de tubos (variável codificada X1) e com [AMZ]0 (variável codificada X2). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). X3 = 0 (ponto central).....	142
Figura 6.80 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.5, que relaciona a variação da energia para degradar 50% de AMZ (Y5, kJ L-1)	

com número de tubos (variável codificada X1) e com [TiO ₂] (variável codificada X3). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). X ₂ = 0 (ponto central).....	143
Figura 6.81 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.5, que relaciona a variação da energia para degradar 50% de AMZ (Y ₅ , kJ L ⁻¹) com [AMZ] ₀ (variável codificada X ₂) e com [TiO ₂] (variável codificada X ₃). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). X ₁ = 0 (ponto central).....	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades do TiO ₂ (GALVEZ , RODRIGUEZ, 2003)....	37
Tabela 3.2 - Dados da amicarbazona (Arysta LifeScience do Brasil Indústria Química e Agropecuária Ltda.).....	41
Tabela 3.3 - Experimentos com e sem TiO ₂	43
Tabela 3.4 - Decomposição de pesticidas ao longo do tempo (Adaptado de Muszkat et al., 1995).....	43
Tabela 4.5 - Projeto experimental para o sistema TiO ₂ /UV estudado...	71
Tabela 5.6 - Resultados dos experimentos.....	76
Tabela 6.7 - Matriz Doehlert com valores recodificados das variáveis independentes e valores das respostas consideradas para análise estatística.....	114
Tabela 6.8 - Análise de variância (ANOVA) para a remoção percentual de amicarbazona em 120 minutos de tratamento (Y1, %). Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade (t=2,7765). X1: variável codificada correspondente ao número de tubos; X2: variável codificada correspondente a [AMZ] ₀ (mg L ⁻¹); X3: variável codificada correspondente a [TiO ₂].....	115
Tabela 6.9 - Análise de variância (ANOVA) para a regressão, remoção percentual de amicarbazona em 120 minutos de tratamento (Y2, mg L ⁻¹). Consideram-se 95% de confiança.....	117
Tabela 6.10 - Análise de variância (ANOVA) para o parâmetro ACM (Y2, m ² kg ⁻¹). Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade (t=2,7765). X1: variável codificada correspondente ao número de tubos; X2: variável codificada correspondente a [AMZ] ₀ (mg L ⁻¹); X3: variável codificada correspondente a [TiO ₂].....	121
Tabela 6.11 - Análise de variância (ANOVA) para o parâmetro ACM (Y2, m ² kg ⁻¹). Consideram-se 95% de confiança.....	123

Tabela 6.12 - Análise de variância (ANOVA) para a remoção percentual de TOC em 120 minutos de tratamento (Y3, %). Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade ($t=2,7765$). X1: variável codificada correspondente ao número de tubos; X2: variável codificada correspondente a [AMZ] ₀ (mg L ⁻¹); X3: variável codificada correspondente a [TiO ₂].....	127
Tabela 6.13 - Análise de variância (ANOVA) para a remoção percentual de TOC em 120 minutos de tratamento (Y3, %); o novo modelo considera apenas os efeitos significativos identificados na Tabela 6.9. Consideram-se 95% de confiança.....	129
Tabela 6.14 - Análise de variância (ANOVA) para a variação da energia necessária para degradar 30% de AMZ (Y4, kJ L ⁻¹). Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade ($t=2,7765$). X1: variável codificada correspondente ao número de tubos; X2: variável codificada correspondente à concentração de AMZ (mg L ⁻¹); X3: variável codificada correspondente à concentração de TiO ₂	133
Tabela 6.15 - Análise de variância (ANOVA) para a variação da energia para degradar 30% de AMZ (Y4, kJ L ⁻¹); o novo modelo considera apenas os efeitos significativos identificados na Tabela 6.11. Consideram-se 95% de confiança.....	135
Tabela 6.16 - Análise de variância (ANOVA) para a variação da energia necessária para degradar 50% de AMZ (Y5, kJ L ⁻¹). Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade ($t=2,7765$). X1: variável codificada correspondente ao número de tubos; X2: variável codificada correspondente à concentração de AMZ (mg L ⁻¹); X3: variável codificada correspondente à concentração de TiO ₂	139
Tabela 6.17 - Análise de variância (ANOVA) para a variação da energia para degradar 50% de AMZ (Y5, kJ L ⁻¹); o novo modelo considera	

apenas os efeitos significativos identificados na Tabela 6.13.
Consideram-se 95% de confiança.....141

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMZ	Amicarbazona
CB	Conduction Band (Banda de Condução)
CPC	Compound Parabolic Collector (Coletor Parabólico Composto)
EPH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
POA	Processos Oxidativos Avançados
PSA	Plataforma Solar de Almería
PTC	Parabolic Trough Collector (Coletor Parabólico Simples)
TOC	Total Organic Carbon (Carbono Orgânico Total)
US-EPA	United States – Environmental Protection Agency
VB	Valence Band (Banda de Valência)
UFLC	Ultra Fast Liquid Chromatography
HPLC	High Performance/Pressure Liquid Chromatography

LISTA DE SÍMBOLOS

a, b	Termos relacionados aos ângulos de incidência do cone da radiação circunsolar	---
$[AS]$	Concentração do ácido salicílico	mol L^{-1}
$[NO_x]$	Concentração de nitrato	mol L^{-1}
A_c	Área do coletor	m^2
A_{CM}	Parâmetro de eficiência que mede a área de coletor solar por quilograma de substância degradada	$\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$
A_{CPC}	Área do coletor (reator CPC)	m^2
$A_{hz.}$	Área do horizonte	m^2
A_i	Fator de anisotropia	-
A_s	Área do céu	m^2
$C_{t=0}, C_t$	Concentração da substância no tempo zero e tempo t	mg L^{-1}
E	Irradiância solar média	W m^{-2}
E_A	Energia de ativação	kJ mol^{-1}
E_P	Quantidade de fótons por área	$\mu\text{mol cm}^{-2}$
$f,$	Fator de nebulosidade	-
F_1, F_2	Funções de 3 parâmetros que descrevem as condições do céu.	
F_{hz-c}	Fator de vista do horizonte para o coletor	-
F_{i-c}	Fator de vista da i -ésima superfície para o coletor	-
$F_{s-c.}$	Fator de vista do céu para o coletor	-
G_{ON}	Irradiância solar proveniente do espaço	W m^{-2}
G_{sc}	Constante solar	W m^{-2}
I_b	Radiação direta total	MJ m^{-2}
IC	Carbono inorgânico	mg L^{-1}
I_d	Radiação horária difusa	MJ m^{-2}
$I_{d,T}$	Componente da radiação difusa total	MJ m^{-2}
I_i	Radiação solar incidente	MJ m^{-2}
I_n	Radiação normal incidente	MJ m^{-2}
I_{on}	Irradiação incidente na terra	MJ m^{-2}
I_T	Irradiância total na superfície inclinada	MJ m^{-2}
$I_{T,b}$	Componente da radiação direta (beam)	MJ m^{-2}
$I_{T,d,cs}$	Componente da radiação difusa circunsolar	MJ m^{-2}
$I_{T,d,hz}$	Componente da radiação difusa horizontal	MJ m^{-2}
$I_{T,d,iso}$	Componente da radiação difusa isotrópica	MJ m^{-2}
$I_{T,refl}$	Componente da radiação refletida	MJ m^{-2}
m	Massa de ar	-

OD	Oxigênio dissolvido	$G\ L^{-1}$
$Q_{UV,n}$	Energia radiante incidente acumulada	$kJ\ L^{-1}$
R	Constante universal dos gases	$atm\ L\ mol^{-1}\ K^{-1}$
R	Razão entre a radiação total na superfície inclinada e a horizontal	-
R_b	Radiação direta	
T_i	Temperatura	$^{\circ}C$
t_{30W}	Tempo de iluminação equivalente para uma média da irradiância solar diária de $30\ W\ m^{-2}$	min
TC	Carbono total	$mg\ L^{-1}$
t_n	Tempo de retirada da amostra	minutos
TOC	Carbono orgânico total	$mg\ L^{-1}$
T_{λ}	Transmitância dos tubos	-
U_i	Valores experimentais da variável (i) no planejamento	
U_{oi}	Valor do ponto central	
$U_{V\ G,n}$	Média da irradiância global UV	$W\ m^{-2}$
V_{TOT}	Volume total tratado	L
X_i	Valor codificado da variável independente i	-
Y_i	Valor da variável dependente i	-
B	Ângulo do coletor em relação à horizontal	Graus
δ	Declinação – posição angular do sol em relação ao plano do equador	Graus
Δ	Fator de claridade	-
Δ_{tn}	Intervalo de tempo	minutos
ΔU_i	Diferença média entre os valores máximo e mínimo da variável i	
ε	Fator de nevoeiro e bruma	-
ε_{λ}	Coeficiente de absorção molar em função do comprimento de onda	$L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$
θ_z	ângulo do zênite solar	Graus
λ	Comprimento de onda	Nm
ρ_g	Refletividade do solo (albedo)	-
ρ_i	Refletividade difusa	-
Φ_{T1}	Rendimento quântico	$mol\ mol\ fótons^{-1}$

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	28
OBJETIVOS.....	31
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	32
1.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	32
1.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs).....	33
1.2.1 Tipos de POA.....	33
1.2.2 Fotocatálise.....	34
1.3 semicondutor.....	36
1.3.1 TiO ₂	36
1.3.2 Propriedades físico-químicas.....	37
1.3.3 Atividade na fotocatálise.....	38
1.4 PESTICIDAS.....	39
1.4.1 Amicarbazona.....	40
1.4.2 Legislação.....	42
1.5 Aplicação do processo TiO ₂ /UV para degradação de pesticidas.....	42
1.6 Radiação solar.....	50
1.6.1 A constante solar.....	51
1.6.2 Radiação solar.....	52
1.6.3 Radiação direta e difusa.....	54
1.6.4 Radiação solar em superfícies inclinadas.....	55
1.7 REATORES FOTOQUÍMICOS.....	62
1.8 PARÂMETROS PARA AVALIAÇÃO DE processos oxidativos avançados.....	63
MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
1.9 reagentes.....	65
1.10 Equipamento experimental.....	65
1.11 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	68
1.12 métodos analíticos.....	69
1.13 Planejamento experimental.....	70
1.14 ACTINOMETRIA QUÍMICA.....	72
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
1.15 CARACTERIZAÇÃO ACTINOMÉTRICA.....	74
1.16 RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO DA AMICARBAZONA.....	76
1.16.1 Experimentos de controle.....	76
1.16.2 Experimentos no ponto central.....	79

1.16.3 Experimentos com argônio e oxigênio.....	81
1.17 RESULTADOS - COMPARAÇÃO DOS EXPERIMENTOS.....	83
1.17.1 Efeito do número de tubos expostos (área de coleta de fótons).....	83
1.17.2 Efeito da concentração inicial.....	92
1.17.3 Outras comparações.....	98
1.17.4 Avaliação - conjunto de resultados.....	106
ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS.....	114
1.18 Variável dependente Y1: remoção percentual de amicarbazona EM 120 MINUTOS DE TRATAMENTO.....	115
1.19 Variável dependente Y2: Acm.....	120
1.20 Variável dependente Y3: REMOÇÃO PORCENTUAL DE TOC em 120 minutos de tratamento.....	126
1.21 Variável dependente Y4: Energia NECESSÁRIA para degradar 30% de AMZ	132
1.22 Variável dependente: Y5 Energia para degradar 50% de AMZ (kJ L-1).....	138
CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	145
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	147

INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A água é uma das substâncias mais essenciais para todas as formas de vida na Terra. A conservação e sua qualidade são cruciais para o futuro da humanidade. No entanto, com o aumento acelerado da densidade populacional e da industrialização a hidrosfera está sendo continuamente poluída com matéria orgânica e inorgânica, além de compostos recalcitrantes (OPPENLANDER, 2003).

O Brasil é considerado um país privilegiado em termos de recursos hídricos, mas a distribuição da água não é uniforme, resultando em abundância em algumas regiões e escassez em outras. Vale ressaltar que a distribuição de água é variável no tempo e no espaço dependendo das condições climáticas (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

Ao longo dos anos, a agricultura mundial cresceu em produtividade e área cultivada, acompanhada pelo uso intenso de agrotóxicos, que também sofreram grandes evoluções. Muitas moléculas novas surgiram, com características físico-químicas que propiciam funcionalidades diferenciadas e comportamentos ambientais distintos, com grandes alterações nos perfis toxicológicos e ecotoxicológicos, fruto dos avanços tecnológicos e pressões ambientalistas. Sendo um País em desenvolvimento, o Brasil apresenta um dos maiores mercados na área de defensivos agrícolas (ARMAS *et al.*, 2005).

Os pesticidas são produtos químicos perigosos para a fauna e a flora de um ecossistema, contaminando fontes de água pontuais ou não pontuais. Esses poluentes não são removidos completamente por métodos convencionais como carvão ativado, flotação etc.

As fontes de poluição por pesticidas provêm de efluentes gerados na agroindústria, formuladores de pesticida e fabricação. Os efluentes destas fontes podem conter pesticidas à concentração de dezenas a algumas centenas de mg L⁻¹. Na poluição pontual, a principal característica do efluente é sua grande toxicidade, baixo volume e localização bem definida; já na difusa, a localização não é exata porque o poluente fica espalhado no meio, sendo assim, difícil de remediar.

A alternativa de usar processos de dessorção líquido-gás e adsorção em carvão ativado granulado meramente transfere o material tóxico de um meio para outro, e não é uma decisão de longo prazo para o problema de carregar o meio ambiente com poluentes recalcitrantes perigosos ao meio ambiente e a saúde humana (NEGRISOLI *et al.*, 2007). Por sua vez, a prática da incineração gera, além de dióxido de carbono e água, dioxinas e furanos, acarretando poluição atmosférica. Em contrapartida, técnicas de tratamento biológico são bem estabelecidas e relativamente baratas. No entanto, os métodos biológicos são suscetíveis a compostos tóxicos que inativam microrganismos.

Assim, há necessidade de desenvolver processos de degradação de pesticidas que apresentem relação custo-benefício favorável. Águas contaminadas com esses compostos, geradas em fontes pontuais de poluição (efluentes de processos químicos de produção de pesticidas, água gerada na lavagem de frascos e recipientes usados, bem como na lavagem de tanques e equipamentos usados na lavoura) podem ser tratadas em unidades de tratamento de pequena escala.

Para tanto, busca-se cada vez mais a aplicação dos chamados Processos Oxidativos Avançados (POAs), principalmente irradiados pela luz solar, para o tratamento de águas contaminadas com pesticidas, pois constituem um conjunto de técnicas que vêm tendo bons resultados, por exemplo, no tratamento de resíduos de recipientes que armazenam pesticidas (MALATO *et al.*, 2000). Entre os POAs, a fotocatalise heterogênea utiliza semicondutores como fotocatalisadores, sendo o TiO_2 o mais utilizado.

Nesse contexto, no presente trabalho avalia-se a degradação do herbicida amicarbazona por meio do processo fotocatalítico TiO_2/UV utilizando luz solar como fonte de radiação em um reator com coletores parabólicos compostos (CPC).

Inicialmente são abordados conceitos sobre tratamento de efluentes, em seguida a tecnologia de Processos Oxidativos Avançados é inserida neste contexto. O semicondutor TiO_2 e suas propriedades são analisadas, ao que se seguem comentários sobre os pesticidas em geral, a amicarbazona em especial e algo sobre a legislação relacionada ao uso destas substâncias. Aplicações do processo TiO_2/UV em trabalhos de diversos autores são em seguida comentados. Depois, apresentam-

se informações quanto à radiação solar, à constante solar, aos tipos de radiação e ao problema da radiação em superfícies inclinadas. Por fim, comenta-se sobre reatores fotoquímicos e o reator utilizado neste trabalho, finalizando com os fatores comumente empregados para de avaliação e comparação de Processos Oxidativos Avançados fotoquímicos.

Na parte de Materiais e Métodos são especificados os reagentes utilizados nos experimentos, são detalhados o equipamento e o procedimento experimental. O planejamento experimental utilizado é mostrado detalhando as condições de cada experimento. Finaliza-se com a actinometria química utilizada para medição de fluxo fotônico.

Os resultados e discussões são apresentados e comentados e em seguida é mostrada a análise estatística e a conclusão final.

OBJETIVOS

O trabalho apresenta os seguintes objetivos:

- 1 – Avaliar o processo oxidativo fotoquímico TiO_2/UV para a degradação do pesticida amicarbazona em água, utilizando um reator com coletores compostos parabólicos (CPC) irradiado pela luz solar;
- 2 – Avaliar o grau de abatimento do pesticida e o grau de mineralização alcançado na reação;
- 3 – Discutir o efeito das condições reacionais sobre o desempenho do processo, como a irradiância solar, concentração inicial de pesticida, pH e concentração de catalisador, com base no tempo e na energia radiante incidente acumulada envolvida.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES

Na indústria, a escolha da tecnologia mais adequada para o tratamento de águas e efluentes aquosos depende da análise detalhada dos tipos e características dos contaminantes que deverão ser eliminados (NETTO; RICHTER, 1991). A Figura 3.1 apresenta as principais tecnologias de tratamento.

Figura 3.1 - Visão geral das tecnologias de tratamento de água e efluentes mais comuns (Adaptado de OPPENLANDER, 2003).

O tratamento de efluentes é dividido em primário, secundário e terciário. O tratamento primário permite retirar sólidos grosseiros por processos mecânicos e os sólidos em suspensão são retirados via coagulação, floculação e decantação. O tratamento secundário envolve processos biológicos em condições aeróbicas ou anaeróbicas. Estes são relativamente baratos e eficientes, mas estão suscetíveis a

compostos tóxicos que causam a inativação dos microrganismos. Já o tratamento terciário envolve tratamento físico-químico, neutralização e desinfecção, sendo usado de acordo com o poluente a ser removido, podendo ser um poluente orgânico persistente (POP), metais pesados, pesticidas etc. As técnicas usadas vão desde separação por membranas, troca iônica, osmose inversa, diálise e os processos oxidativos avançados (CHIRON *et al.*, 1997).

1.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POAs)

1.2.1 Tipos de POA

Uma série de Processos Oxidativos Avançados (POA) surgiu com o desenvolvimento de tratamento químico voltado a água e efluentes (PARSONS, 2005). Os POAs existentes dependem da adição de oxidantes auxiliares como peróxido de hidrogênio, ozônio ou catalisadores como TiO_2 . Estes métodos são uma alternativa a processos não destrutivos como adsorção, dessorção e processos de separação com membranas, que somente retiram os contaminantes do efluente enquanto os POA podem eventualmente mineralizá-los (OPPENLANDER, 2003). Na Figura 3.2, essas tecnologias são agrupadas de acordo com a faixa de comprimento de onda correspondente, no caso de oxidações foto-assistidas.

Figura 3.2 - Aplicações de POAs de acordo com o comprimento de onda (Adaptado de OPPENLANDER, 2003).

Como se pode notar na Figura 3.2, devido às diferentes propriedades de absorção de radiação eletromagnética pelos oxidantes auxiliares ou fotocatalisadores, os POAs podem ser usados em bandas espectrais específicas cobrindo o VUV (100-200 nm), UVC (200-280 nm), UVB (280-315 nm), UVA (315-400 nm) e parte do visível do espectro eletromagnético (380-780 nm). O processo foto-Fenton (fotocatálise homogênea) é o mais favorável para uso com luz solar, pois opera em comprimentos de onda até 500 nm, logo em seguida vem o processo baseado em TiO₂ (fotocatálise heterogênea), que absorve radiação UV até cerca de 390 nm (OPPENLANDER, 2003).

1.2.2 Fotocatálise

A fotocatalise consiste no uso de catalisadores que operam em determinado espectro da radiação e que podem estar dissolvidos, no caso da fotocatalise homogênea, tendo como exemplo o processo foto-Fenton, ou suportado e em suspensão, que é o caso da fotocatalise heterogênea. Na fotocatalise heterogênea os materiais que absorvem radiação UV-visível são semicondutores. A estrutura eletrônica da maioria destes envolve uma banda de menor energia ocupada por elétrons, a banda de valência (VB), e uma banda de maior energia ou banda de

condução (CB). Essas bandas estão separadas por uma diferença de energia (energia de *bandgap*).

A mineralização de poluentes orgânicos por meio de fotocatalise heterogênea pode ser representada de modo muito simplificado por:

Em condições ideais, um semicondutor empregado para purificação de água deve ser química e biologicamente inerte, fotocataliticamente ativo e fácil de produzir, usar e, particularmente, ser ativado pela luz solar. O TiO_2 é o semicondutor mais amplamente empregado, pois atende à maioria dos requisitos, mesmo não absorvendo luz visível (PARSONS, 2005).

Segundo Oppenlander (2003), em um semicondutor as transições eletrônicas entre a banda de valência e a banda de condução requerem absorção de radiação UV com energia equivalente à energia de *bandgap* do semicondutor usado (no caso do TiO_2 , 3,2 eV). A excitação dá início a diversos processos físicos e químicos na estrutura das partículas e em sua superfície. A presença de oxigênio dissolvido é importante para que a degradação aconteça, já que age como consumidor de elétrons; na Figura 3.3 percebe-se que sua presença é fundamental para a formação de radicais além dos formados pela fotólise da água. Com a absorção de um fóton com energia maior ou igual à energia de *bandgap*, um elétron é promovido energeticamente da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB) do semicondutor e colocado em movimento no reticulado cristalino, criando uma lacuna de carga positiva. Essas cargas podem recombinar-se por diferentes mecanismos ou migrar para a superfície do semicondutor. Na superfície das partículas, um substrato acceptor de carga adsorvido é reduzido por transferência de elétron para um orbital molecular não ocupado da molécula acceptora e um substrato doador adsorvido é oxidado pela doação do elétron para a lacuna positiva na superfície (Figura 3.3). Substratos orgânicos adsorvidos também são oxidados por radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), gerados a partir de moléculas de água ou ânions OH^- , que fornecem elétrons para as lacunas.

Figura 3.3 - Esquema de reações de oxidação fotocatalíticas. M e N representam moléculas do substrato com diferentes potenciais de redução (Adaptado de OPPENLANDER, 2003).

A fotocatalise heterogênea possui grande potencial de emprego no tratamento de águas poluídas, pois utiliza uma fração da luz natural, o que chamou a atenção para uso desta tecnologia (DIETER, 1989; HAFNER, 1989; PRAIRIE *et al.*, 1993 *apud* KEARNEY;ROBERT, 1998). Segundo Chiron *et al.* (1997), o rendimento do processo se torna constante a partir de uma quantidade ótima de catalisador, sugerindo que a atividade do semicondutor é limitada pela disponibilidade de fótons. Aplicações típicas empregam 0,2-0,5 g L⁻¹ de dióxido de titânio (por exemplo, TiO₂ P25 com área superficial de 50 m² g⁻¹).

1.3 SEMICONDUTOR

1.3.1 TiO₂

O TiO₂ é um semicondutor eficiente para destruição fotocatalítica de poluentes pois possui energia de ativação é de 3,2 eV, o que corresponde à absorção em comprimentos de onda abaixo de 390 nm com capacidade de formar e⁻ na banda de condução e lacunas (h⁺) na banda de valência. No entanto, menos de

5% do espectro solar são aproveitados quando o TiO_2 é usado como catalisador (CROSBY;HELZ; ZEPP, 1994; KANEKO; OKURA, 2002).

O dióxido de titânio existe nas formas cristalinas rutilo, anatase e brookita, havendo diferenças importantes entre suas características físicas. Do ponto de vista do processo fotocatalítico, a principal diferença entre as formas de cristais está nas diferentes taxas de recombinação das lacunas e elétrons. A forma usada na degradação fotocatalítica de poluentes é a anatase, pois segundo Okamoto *et al.* (1985), a fase rutilo do TiO_2 se mostra muito pouco ativa, o que é atribuído à alta taxa de recombinação de elétron e lacunas.

1.3.2 Propriedades físico-químicas

A Tabela 3.1 resume algumas propriedades físico-químicas do TiO_2 .

Tabela 3.1 - Propriedades do TiO_2 (GALVEZ , RODRIGUEZ, 2003).

Fórmula: TiO_2	Solubilidade em água: insolúvel
Aparência: pó branco	Energia de <i>bandgap</i> : 3,2 eV
Densidade: 3,9 g cm ⁻³ (anatase)	
Comprimento de onda (<i>bandgap</i>): 390 nm	

O tamanho médio das partículas de TiO_2 é constante perto do pH 6,9, em que se situa o ponto de carga zero (Figura 3.4), no qual as partículas tendem a se agregar pois o potencial eletrostático da superfície não é suficiente para sua repulsão, criando maior agregação entre elas e consequentemente maior sedimentação e exigindo agitação mais vigorosa da suspensão aquosa do catalisador. Esta condição é favorável para a sedimentação/filtração do TiO_2 quando se quer retirá-lo da água, mas é desfavorável na atividade fotocatalítica pois há menor área para contato das partículas (GALVEZ , RODRIGUEZ, 2003; FERNÁNDEZ-IBANEZ *et al.* 2003).

Figura 3.4 - Tamanho médio de partícula de TiO_2 suspenso em água em função do pH, para $[\text{TiO}_2]=0,2 \text{ g L}^{-1}$ (Adaptado de GALVEZ, RODRIGUEZ, 2003).

1.3.3 Atividade na fotocatalise

A forma anatase do TiO_2 se mostra mais eficiente na atividade fotocatalítica que as outras pois a recombinação das cargas geradas na forma rutilo é mais rápida e também devido à quantidade reduzida de grupos hidroxila na superfície presente no tipo rutilo (CROSBY;HELZ; ZEPP,1994).

A maior fonte de radicais hidroxila vem de lacunas positivas na banda de valência. Através de migração para a superfície do óxido, as lacunas positivas oxidam os doadores de elétrons disponíveis, que normalmente são água adsorvida H_2O , ou OH^- , gerando radicais $\cdot\text{OH}$:

Os radicais hidroxila são espécies oxidantes poderosos que oxidam poluentes orgânicos na interface solução-sólido. Seu potencial padrão de redução é de 2,8 V EPH. A importância da oxidação direta de substratos orgânicos em lacunas na superfície depende da extensão da adsorção.

O oxigênio molecular é receptor de elétrons na reação de transferência de elétrons da banda de condução do catalisador e sua presença é essencial em todos os processos oxidativos de degradação. O peróxido de hidrogênio é também um importante aceptor de elétrons nesse processo, aumentando consideravelmente a taxa de oxidação. Isso ocorre devido à reação de geração de radicais hidroxila.

Em paralelo às reações de óxido-redução que ocorrem por meio de lacunas e elétrons, ocorrem processos concorrentes. O mais importante é o de recombinação de elétrons e lacunas (Equação 3.5).

A identificação do mecanismo de oxidação fotocatalítica é complexa devido à dificuldade de isolar e identificar compostos intermediários e também devido à reações secundárias. Segundo Kosmulski (2002), o ponto de carga zero do TiO_2 não é sensível às formas anatase e rutilo, o valor recomendado do pH é 5,9 para ambos os polimorfos.

1.4 PESTICIDAS

Os pesticidas são, de um modo geral, substâncias extremamente tóxicas, usadas para destruir, repelir ou controlar insetos, ervas daninhas e outras pragas indesejáveis à atividade agrícola. De acordo com sua atividade biológica, podem ser classificados em inseticidas, algicidas, fungicidas e herbicidas. Nos anos 1950, os agrotóxicos, juntamente com os fertilizantes e máquinas agrícolas, foram os promotores da chamada “Revolução Verde”. Em 1962 ocorreu o primeiro alerta quanto ao emprego indiscriminado dessas substâncias, através da publicação do livro *Silent Spring* (Primavera Silenciosa) (CARSON, 1962), primeira obra a detalhar os efeitos da utilização de pesticidas e inseticidas químicos sintéticos (DDT)

iniciando um debate sobre o impacto da atividade humana e os danos gerados pela contaminação (LUCCHESI, 2005).

No Brasil o uso de agrotóxicos em larga escala se iniciou nos anos 1970. Agora seu uso está incorporado na agricultura convencional como solução de curto prazo para eliminação de pragas e doenças. Atualmente o Brasil é um dos maiores consumidores mundiais dessas substâncias.

Devido ao vasto e diversificado uso dos pesticidas na agricultura, há sempre o perigo de contaminação das fontes de água por estas substâncias. A portaria nº 56-BSB do Ministério da Saúde fixa os limites máximos permitidos na água de consumo humano para biocidas (NETTO; RICHTER, 1991).

Duas estratégias, não incluindo a redução de emissões, podem ser empregadas para minimizar o impacto dessas substâncias do meio ambiente: (i) tratamento da água de abastecimento, superfícies contaminadas e lençol freático e (ii) tratamento químico de efluentes contendo compostos não-biodegradáveis. O tratamento ou eliminação da fonte de contaminação quando possível seria sempre mais recomendado. Nos últimos anos, processos de fotodegradação vêm mostrando ser uma boa alternativa para a degradação de pesticidas no campo dos Processos Oxidativos Avançados (POAs).

Essas tecnologias permitem que os pesticidas em águas poluídas sejam removidos por mineralização. No entanto, esses processos precisam ser avaliados com a devida profundidade, já que a eficiência do processo de mineralização é altamente dependente da natureza química do pesticida (MALATO *et al.*, 2000).

1.4.1 Amicarbazona

A amicarbazona, 4-amino-N-(1,1-dimetil etil)-4,5-dihidro-3-(1-metil etil)-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamida (CAS 129909-90-6), é um herbicida usado para controle de ervas daninhas em plantações de milho e cana-de-açúcar. É também usado em aplicação anterior ou posterior em plantações de cana-de-açúcar.

Também pode ser aplicada em combinação com outros herbicidas para aumentar o espectro de atuação e a eficácia no controle de ervas daninhas. Por exemplo, misturas de trifloxissulfuron, ametrin e amicarbazona promovem maior controle de ervas daninhas sem prejudicar a cana-de-açúcar (DAYAN; TRINDADE; VELINI, 2009).

Segundo Toledo *et al.* (2009), o mecanismo de ação principal da amicarbazona (AMZ) (Figura 3.5) é a inibição da fotossíntese das plantas daninhas, inibindo o transporte de elétrons e paralisando a fixação de CO₂ e a produção de ATP e NADPH₂, essenciais ao crescimento das plantas. A morte das plantas daninhas, entretanto, pode ocorrer devido a outros efeitos, como a peroxidação de lipídeos e proteínas, promovendo a destruição das membranas e perda de clorofila. A seguir (Tabela 3.2), algumas informações fundamentais sobre a amicarbazona.

Tabela 3.2 - Dados da amicarbazona (Arysta LifeScience do Brasil Indústria Química e Agropecuária Ltda.).

Características	Valores
Nome:	Amicarbazona
Massa molar:	241,3 g mol ⁻¹
Fórmula molecular:	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ O ₂
Densidade:	1,1263 g L ⁻¹
Aspecto físico:	Cristais brancos
Solubilidade em água a (20°C):	4,6 g L ⁻¹
Fabricante:	Arysta Lifescience
Aplicação:	Inibidor de fotossíntese

Figura 3.5 - Estrutura química do herbicida amicarbazona.

1.4.2 Legislação

O descarte de resíduos e embalagens vazias de agrotóxicos deve ser realizado seguindo o disposto na legislação (Lei nº 9.974, 06 de junho de 2000). As embalagens vazias de agrotóxico devem ser encaminhadas à central de recebimento de embalagens vazias da região. A tríplice lavagem dos equipamentos e embalagens é um procedimento que deve ser seguido antes do envio da embalagem vazia ao seu destino. O mesmo procedimento deve ser efetuado para a limpeza dos equipamentos e trajes usados na aplicação de agrotóxicos (Embrapa; Sindag, 2011).

1.5 APLICAÇÃO DO PROCESSO TiO_2 /UV PARA DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS

Diversas publicações relacionadas à degradação de pesticidas foram feitas ao longo das últimas décadas. Estudos sobre a fotocatalise na superfície do TiO_2 , suas aplicações, princípios e mecanismos foram estudados por Linsebigler *et al.* (1995). Neste mesmo ano, Muszkat *et al.* (1995) apresentaram um estudo da mineralização de pesticidas em águas geradas na lavagem de recipientes de armazenamento utilizando processo fotocatalítico baseado em TiO_2 irradiado com luz solar. Os pesticidas estudados foram compostos organofosforados (malation, glifosato etc.), triazinas (atrazina, prometryn, metribuzina), organoclorados (clorotalonil, endosulfano) e carbamatos. As concentrações de pesticidas nas águas estavam na faixa de 10-100 mg L^{-1} . As amostras foram dispostas em erlenmeyers com agitação magnética e expostas entre 9h00 e 15h00. A intensidade da luz visível na cidade de Bet Dagan (Israel, 32°N) foi na faixa de 400-1100 W m^{-2} ao nível do solo e as temperaturas das amostras estiveram entre 26-38°C; os experimentos foram feitos com e sem TiO_2 .

O tempo de meia vida de uma solução aerada de 70 mg L^{-1} foi próximo de 1 hora utilizando 100 mg L^{-1} de TiO_2 , sendo que a decomposição de pesticidas seguiu

cinética de primeira ordem. A Tabela 3.3 apresenta resultados da degradação fotocatalítica da atrazina e do malation.

Tabela 3.3 - Experimentos com e sem TiO₂.

Tempo de exposição	TiO ₂ (100 mg L ⁻¹)		Branco (sem TiO ₂)	
	atrazina ¹	malation ¹	atrazina ¹	malation ¹
0	90	104	90	104
4	17	0,34	81	83
12	0,1	0,2	73	84

¹ Concentração do pesticida em ppb (Adaptado de Muszkat *et al.*, 1995).

Já a Tabela 3.4 mostra resultados da decomposição desses pesticidas ao longo do tempo.

Tabela 3.4 - Decomposição de pesticidas ao longo do tempo (Adaptado de Muszkat *et al.*, 1995).

Composto	Concentração (ppb) após exposição de			
	0 h	1 h	5 h	10 h
Dicloroanilina	45	13	12	4
Benzopirano	10	4	3,5	3
Atrazina	23	9	6	5
Propazina	6	3	3	3
Alaclor	273	86	83	83
Prometryn	25	12	11	11
Bromacil	27	13	12	10
Cianobenzoato	24	12	10	8

Na Plataforma Solar de Almeria (PSA) (Espanha), realizaram-se estudos relacionados à luz solar para aplicações térmicas e também na fotocatalise heterogênea. Minero *et al.* (1996) estudaram a degradação de atrazina, herbicida amplamente utilizado na agricultura que, de acordo com a USEPA, é capaz de induzir tumores em glândulas mamárias de ratos. Os experimentos foram feitos em uma planta piloto com reator com coletores parabólicos tipo PTC (Helioman) com superfície refletora de filme de alumínio polido com 83% de refletividade entre 295-385 nm, volume de 40 litros divididos em 4 coletores parabólicos, área de coleta de 32 m², vazão entre 500-4000 L h⁻¹, concentração de atrazina entre 10-20 mg L⁻¹ e 200 mg L⁻¹ de catalisador (P25, TiO₂). A atrazina foi reduzida a menos de 1% da

quantidade inicial em 20 minutos de tempo de residência; a redução de TOC chegou a 40% do valor inicial em 40 minutos de tratamento. Neste processo concluiu-se que ocorre a degradação da atrazina, mas o TOC não é reduzido totalmente, o produto final de degradação mostra baixa toxicidade. Além disso este processo, apesar de degradar o poluente, possui um custo operacional mais caro devido aos dispositivos que permitem o coletor “seguir” a radiação solar mantendo a radiação incidente normal à superfície, já que este reator somente aproveita radiação direta.

Um estudo feito por Chiron *et al.* (2000), abordando o estado da arte na oxidação química de pesticidas, afirma que aplicação da oxidação química de pesticidas ainda é restrita a pequenas plantas experimentais apesar da existência de muitos testes em escala de laboratório e alguns testes em escala comercial. Para o desenvolvimento da tecnologia são necessárias à otimização, modelagem de reatores e avaliação da eficiência da tecnologia de oxidação para reduzir a toxicidade dos efluentes. É necessário saber o grau de mineralização e a cinética de desaparecimento dos compostos derivados e produtos intermediários de degradação. O custo efetivo do tratamento para a completa mineralização do composto não é normalmente adequado e a formação de subprodutos parece ser inevitável em todos os POA; sua identificação parece ser a chave para maximizar a eficiência do tratamento. Devido ao tratamento não ser aceitável até que se atinja a completa mineralização do composto, há a necessidade de aliar os POA com a biodegradação ou outro processo adequado para eliminar completamente os contaminantes avaliando o custo de destes processos juntos e separadamente.

O processo fotocatalítico heterogêneo é geralmente usado com catalisador em suspensão, já que o catalisador fixado em superfícies é menos efetivo (MATTHEWS, MCEVOY, 1992; TRILLAS *et al.*, 1996 *apud* CHIRON *et al.* 2000). Mas um ponto negativo neste processo ainda é como retirar o catalisador da suspensão de efluente tratado e reutilizá-lo. Fernando-Ibáñez *et al.* (2003) estudaram a recuperação e reuso em processo fotocatalítico solar, com 97% de recuperação das partículas por sedimentação e microfiltração. O estudo de reuso do catalisador mostra que após cinco ciclos utilizando água contaminada por 50 mg L⁻¹ de C₂Cl₄, adicionando-se mais composto a cada ciclo, ocorre a perda de eficiência do catalisador.

Muitos estudos foram feitos com diversos pesticidas nos últimos anos. Malato *et al.* (2000) estudaram a mineralização de pesticidas comerciais (Acrinathrin) utilizando TiO_2 e reator com coletores parabólicos compostos (CPC), equipado com oito coletores solares de $8,9 \text{ m}^2$ de área de coleta com inclinação de 37° (latitude local). As concentrações de pesticida estudadas foram na faixa de $10\text{-}100 \text{ mg L}^{-1}$, 200 mg L^{-1} de TiO_2 e a temperatura variou entre 35 e 40°C . Os autores argumentam que para que seja possível a comparação dos experimentos, é necessário apresentar seus resultados em base energética de acordo com a Equação 3.6:

$$Q_{UV,n} = Q_{UV,n-1} + \Delta t_n \overline{UV}_{G,n} \frac{A_{CPC}}{V_{TOT}} \quad (3.6)$$

Em que t_n é o tempo de retirada de cada amostra; $\overline{UV}_{G,n}$ é a média da irradiância UV global incidente durante o intervalo de tempo Δt_n ; A_{CPC} é a área do coletor; V_{TOT} , o volume total tratado; $Q_{UV,n}$ é a energia radiante incidente acumulada (por unidade de volume, kJ L^{-1}). Como em certos casos os autores acharam necessário explicar os resultados em termos de tempo de iluminação em vez de Q_{UV} , admitiram que a média da irradiância solar UV num dia ensolarado por duas horas perto do meio dia é por volta de 30 W m^{-2} . Nessas condições 1 kJ L^{-1} é equivalente a 4,0 minutos de tempo de iluminação; quando essa simplificação é usada o tempo de iluminação calculado é chamado de t_{30W} , assim foram necessárias mais de 400 horas (t_{30W}) de irradiação para desaparecimento de 90% do pesticida, apesar do TOC terminar em 50% da concentração inicial.

Foram feitos mais estudos com outros pesticidas por Malato *et al.* (2002) e por Aguera *et al.* (2001), nos quais foi utilizado o mesmo tipo de reator mas com uma configuração diferente como mostra a Figura 3.6.

Figura 3.6 - Diagrama das plantas "gêmeas" (Adaptado de Malato *et al.*, 2002).

Foram estudados os pesticidas imidacloprid [1-(6-cloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidina-2-ilideneamina], formetanate [3-dimetilaminometileneamino fenil metilcarbamato], methomyl [S-metil N-(metilcarbamoiloxi) tioacetamidato] (50 mg L^{-1}) e diuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea] (30 mg L^{-1}) utilizando processo fotocatalítico heterogêneo com TiO_2 (200 mg L^{-1}) e homogêneo com ferro ($0,05 \text{ mmol L}^{-1}$). Estes pesticidas foram escolhidos porque eles possuem estruturas diferentes que representam grande parte dos pesticidas modernos além de serem altamente solúveis em água. Foram feitos experimentos sem catalisador para verificar se ocorre hidrólise e/ou fotólise. Somente ocorreu hidrólise com o formetanato em pH 2,7 depois de 144 h e em pH alto, mas foi irrelevante comparado aos resultados fotocatalíticos. Os pesticidas foram degradados sempre em menor tempo (menos que 150 minutos) e em todos o processo foto-Fenton mostrou-se mais rápido que o processo fotocatalítico TiO_2/UV , exceto com o Diuron, para o qual os resultados foram similares, mas essa diferença é atenuada se a degradação de TOC é considerada. Um ponto positivo do processo foto-Fenton neste estudo é que as concentrações de ferro residuais são tais que não é necessário um tratamento adicional para retirar o excesso.

O estudo mostra que a comparação entre POAs não é tarefa fácil, de modo que uma análise detalhada deve ser feita considerando todas as taxas de degradação, compostos produzidos ou pelo menos a quantidade mineralizada. O

maior entrave do processo foto-Fenton é o alto consumo de peróxido de hidrogênio para atingir uma degradação completa.

A degradação foto-oxidativa de pesticidas também foi estudada utilizando outros sistemas. Higarashi (2002) estudou a degradação do pesticida diuron em solos contaminados utilizando placa de Petri como recipiente e variando a proporção em massa de solo contaminado e TiO_2 na presença de luz solar. Em 120 horas houve degradação completa, com tempo de meia vida menor que 25 horas em condições ótimas, sendo a descontaminação limitada a 4 cm de solo. Em outro estudo, feito por Tanaka (2002), avaliou-se a degradação de ácido fenoxiacético e de carbamatos utilizando reator de Pyrex agitado magneticamente irradiado por luz artificial com intensidade de $8\text{-}10 \text{ W cm}^{-2}$ na faixa de 330-390 nm. Foi concluído que a taxa de degradação entre os cinco pesticidas estudados depende da quantidade adsorvida em TiO_2 .

Zhu *et al.* (2005) estudaram a degradação do pesticida *pyridaben* utilizando TiO_2 sob radiação UV artificial (lâmpada de mercúrio de média pressão de 350 W com emissão principal em 365 nm), utilizando reator de quartzo cilíndrico com filtros para remoção de radiação abaixo de 360 nm ou 300 nm. A fotólise direta e a fotocatalise heterogênea foram estudadas sob radiação de comprimentos de onda curto ($\lambda \geq 300 \text{ nm}$) e longo ($\lambda \geq 360 \text{ nm}$). A degradação fotocatalítica do pesticida foi maior em $\lambda \geq 360 \text{ nm}$ do que em $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ e aumentou com o aumento da concentração de TiO_2 , mas um excesso retarda a reação. O efeito do solvente, pH e o fluxo de radiação influem bastante na cinética de degradação.

Um estudo utilizando simulador de luz solar foi realizado por Chatterjee (2004), que abordou a formação do radical superóxido na fotodegradação do pesticida atrazina, utilizando TiO_2 com superfície modificada (calcina em forno por 12 horas). Foi utilizada uma lâmpada de xenônio de 150 W em reator de vidro. Os resultados mostram que o processo usando TiO_2 modificado não somente permite degradar poluentes orgânicos como fenóis e surfactantes na presença de luz visível, mas degrada também o pesticida em condições experimentais similares. No mesmo ano Bahnemann (2004), publicou artigo que aborda as aplicações da energia solar no tratamento fotocatalítico de água onde aborda os tipos de reator existentes

Arques *et al.* (2007) estudaram a degradação do pesticida *metasystox* (princípio ativo metiloxidemeton (S-2-etilsufiniletil-O, O-dimetil fosforotioato) ($50-100 \text{ mg L}^{-1}$) em solução aquosa utilizando TiO_2 ($0,2-2 \text{ g L}^{-1}$), em reator de vidro Pyrex irradiado por luz solar. Aumentou-se a escala do reator e utilizou-se a planta solar (Figura 3.7) para tratamento de água SOLARDETOX, desenvolvida em projeto europeu por Malato *et al.* (2002). O sistema foi desenvolvido pela empresa ECOSYSTEM (Espanha) e construído na empresa HIDROCEN (Madrid, Espanha), para tratar 1 m^3 de água contaminada com pesticidas diversos. A planta possui 100 m^2 de área total de coletores solares, que consistem em duas filas de 21 coletores cada, inclinados em 40° (latitude local), com volume total de 975 litros e utilizando 200 mg L^{-1} de TiO_2 . Os experimentos mostraram que o princípio ativo do pesticida pode ser eliminado com queda significativa da toxicidade; em contrapartida, a queda na concentração de TOC foi moderada e não mostrou relação com a diminuição da toxicidade. Finalmente, a concentração de TiO_2 não mostrou grande influência no desempenho.

Figura 3.7 - Visão parcial da planta de demonstração SOLARDETOX (Espanha) (Malato *et al.*, 2002).

A degradação dos pesticidas *lindano*, *metil paration* e *dichlorvos* foi estudada por Senthilnathan (2009), separados e em uma mistura, utilizando TiO_2 (até 250 mg L^{-1}) em suspensão aquosa e fixado na parede do reator de 400 mL . As misturas foram feitas com concentrações de pesticida na faixa de $1-2,5 \text{ mg L}^{-1}$. Somente não houve formação de subprodutos na degradação de *dichlorvos*. Foi utilizada lâmpada

de vapor de mercúrio de média pressão de 125 W e nos experimentos a temperatura ficou na faixa de 25-30°C. Com relação ao efeito do TiO_2 em suspensão quanto à degradação do pesticida, a taxa de degradação aumenta até a concentração de TiO_2 de 200 mg L^{-1} , mas houve degradação total independentemente da concentração do catalisador. Assim esta concentração foi utilizada no restante dos experimentos. Com relação ao efeito da concentração do pesticida na cinética de degradação com TiO_2 em suspensão, à medida que se aumentou a concentração inicial de pesticida, diminuiu a velocidade de degradação, porque a adsorção do pesticida nos sítios ativos do catalisador aumenta, diminuindo a adsorção de íons OH^- e reduzindo a taxa de formação de radicais hidroxila, principal agente oxidante. Concluiu-se que a taxa de degradação de cada pesticida em mistura é menor que a taxa de degradação do mesmo isolado e a mineralização dos pesticidas foi atingida em todas as concentrações estudadas. Em baixas concentrações de pesticida, tanto no caso do TiO_2 em suspensão como fixado obteve-se a mesma taxa de degradação.

Outro estudo comparando o catalisador em suspensão e fixado foi feito por Gumy *et al.* (2006), utilizando reator com volume irradiado pequeno (25 mL), irradiado por luz solar simulada com intensidade de 500 ou 1000 W m^{-2} . Também foi concluído que a cinética de degradação do ácido gálico foi similar nos dois tipos de processo. Neste estudo foram comparado diferentes tipos de TiO_2 P25 (Degussa), PC-100 e PC-500 (Millenium Inorganic Chemicals), AMT-100 e AMT-600 (Tayca Corporation), tendo sido a maior taxa de degradação atingida com o P25 que consiste de 80% anatase e 20% rutilo, sendo que a forma anatase tem maior atividade fotocatalítica.

Com o intuito de realizar tratamento biológico posterior, Essam *et al.* (2007) estudaram a degradação de uma mistura de fenol (100 mg L^{-1}) e *p*-nitrofenol (utilizado na produção de herbicidas) (50 mg L^{-1}) usando TiO_2 e radiação solar simulada. Verificou-se que a toxicidade foi reduzida suficientemente para posterior tratamento biológico.

Um recente estudo sobre a relevância da fotocatalise antes do tratamento biológico de poluentes orgânicos foi desenvolvido por Fourcade *et al.* (2012). Foram estudados diversos pesticidas como *amitrol*, *diuron*, *dimetoato*, além de 2,4-D, bisfenol e antibióticos. Os estudos foram realizados utilizando lâmpada UV com λ_{max}

=365 nm. Foi concluído que no caso do pesticida *amitrole* a solução tratada pelo processo fotocatalítico não foi considerada para posterior tratamento biológico devido à alta toxicidade do resíduo. O pré-tratamento fotocatalítico nas condições estudadas não se mostrou relevante para os pesticidas do tipo fenil-ureia, *isoproturon* e *diuron*, devido à baixa mineralização. Concluiu-se que a integração dos processos fotocatalíticos e biológicos deve ser avaliada com diferentes poluentes químicos e condições de reação. Assim, mesmo não sendo atingida a mineralização total do efluente, se os subprodutos forem biodegradáveis o tratamento biológico posterior se torna favorável.

1.6 RADIAÇÃO SOLAR

Segundo Duffie e Beckman (1991), estima-se que 90% da energia do Sol seja gerada numa região compreendida entre 0 e 0,23R, sendo R o raio solar, região que contém 40% de sua massa. Já na zona entre 0,7R e 1R a convecção torna-se importante, a temperatura cai a aproximadamente 5000 K e a densidade é de $10^{-5} \text{ kg m}^{-3}$. A superfície do Sol parece ser composta por células irregulares de convecção, com dimensões de 1000 a 3000 km e com tempo de vida de alguns minutos. A camada mais externa da zona convectiva é chamada de fotosfera, fonte da maior parte da radiação solar. Acima da fotosfera há uma camada de gases com várias centenas de km de espessura, chamada de camada reversa, seguida de uma cromosfera com profundidade de 10000 km. Ainda além há a coroa solar, uma região com baixa densidade e temperatura muito alta (10^6 K).

Essa estrutura simplificada do Sol, sua estrutura física, temperaturas e gradientes de densidade explicam por que o Sol não funciona como um corpo negro irradiando a temperatura fixa. Pelo contrário, a radiação solar emitida é o resultado de diversas camadas que emitem e absorvem radiação de vários comprimentos de onda.

1.6.1 A constante solar

A Figura 3.8 mostra as distâncias e dimensões relativas entre o Sol e a Terra. A excentricidade da órbita da Terra é tal que a distância entre os astros varia 1,7%. Na distância de uma unidade astronômica $1,495 \times 10^{11}$ m, a menor distância, tem-se o ângulo de 32° mostrado na figura. A radiação emitida pelo Sol e sua relação espacial com a Terra resulta numa intensidade da radiação solar praticamente fixa fora da atmosfera terrestre. A constante solar G_{sc} é a energia vinda do Sol, por unidade de tempo, recebida numa unidade de área normal à direção da propagação da radiação, na menor distância Sol-Terra, no limite da atmosfera terrestre. O valor dessa constante é de 1367 W m^{-2} com incerteza de 1%.

Figura 3.8 - Distâncias e dimensões relativas entre o Sol e a Terra (Adaptado de DUFFIE; BECKMAN, 1991).

1.6.2 Radiação solar

A Terra recebe do Sol energia o equivalente a $1,5 \times 10^{18}$ kWh, ou aproximadamente 28000 vezes o consumo mundial de energia em um ano. A procura por conversão eficiente da energia solar em outras formas úteis está crescendo, já que boa parte dos recursos energéticos atualmente empregados é finita, sendo esse um dos maiores desafios da pesquisa no futuro (MALATO *et al.*, 2000).

A distribuição da radiação solar global depende muito das condições atmosféricas (atenuação da radiação por nuvens, neblina). As quantidades de radiação diferem bastante nas regiões da Terra. Com céu claro, em alguns lugares a irradiância solar pode chegar até 1200 W m^{-2} em períodos curtos, mas há lugares como na Suíça, em que alcança apenas 120 W m^{-2} . A média anual da irradiância solar em superfícies horizontais pode variar de 100 W m^{-2} nas regiões polares e de 300 W m^{-2} em regiões desérticas (OPPENLANDER, 2003).

Segundo Malato *et al.* (2000), apenas 5% do espectro solar correspondem à banda de absorção do TiO_2 , e do ponto de vista da tecnologia de coletores solares, é um processo que aproveita muito pouco o espectro de radiação solar, em contrapartida é um semicondutor barato e fácil de ser obtido. Contudo, essa energia consegue ativar o semicondutor, já que a fotocatalise solar é baseada na região UV que é a parte mais energética do espectro solar (faixa de 300 a 390 nm). Assim o processo promove a oxidação de substâncias orgânicas (KEARNEY; ROBERTS, 1998).

De acordo com a Figura 3.9, nota-se que a irradiância solar útil ao processo TiO_2/UV é muito pequena (área em destaque), pois a radiação solar incidente na Terra está sujeita a atenuações até atingir a superfície, causadas por nuvens, gases e partículas em suspensão.

Figura 3.9 - Distribuição do espectro solar entre 0,2 e 4,5 μm (Adaptado de MALATO *et al.*, 2000).

Duas fontes de variação da radiação proveniente do espaço devem ser consideradas. A primeira é a variação da radiação emitida pelo Sol. Foi sugerido (DUFFIE; BECKMAN, 1991) que ocorrem pequenas variações (menos que $\pm 1,5\%$) com diferentes periodicidades e variações relacionadas à atividade solar e às manchas solares. Para propósito de aplicações de engenharia as incertezas e variação da transmissão na atmosfera, a energia emitida pelo Sol pode ser considerada fixa. A variação da distância Sol-Terra, no entanto, causa variações da radiação que chega à Terra em $\pm 3\%$. A dependência da radiação com período do ano é dada pela Equação 3.7 sendo representada pela Figura 3.9.

$$G_{ON} = G_{SC} \left(1 + 0,033 \cos \frac{360n}{365} \right)$$

(3.7)

Nessa equação, G_{ON} corresponde à radiação proveniente do espaço, medida em um plano normal à incidência da radiação, no n -ésimo dia do ano.

1.6.3 Radiação direta e difusa

A radiação proveniente do Sol possui as componentes direta e difusa. Segundo Duffie e Beckman (1991), a radiação direta é a recebida na superfície sem ter sido desviada ou alterada. Já a radiação difusa é a radiação que antes de chegar à superfície terrestre tem sua direção alterada na atmosfera. Em outras palavras, é a radiação direta que produz sombra quando um objeto a bloqueia, já com a radiação difusa isto não ocorre. Em dias nublados a radiação difusa é maior que a direta e em dias sem nuvens acontece o contrário.

A radiação solar ultravioleta é somente uma parte do espectro solar, entre 3,5 e 8% da radiação global. A porcentagem da radiação global UV aumenta com a radiação global total quando a transmissividade da atmosfera diminui devido aos dias nublados e também por aerosol e material particulado. As nuvens possuem função de atenuação independente do comprimento de onda na faixa UV, mas na região perto do infravermelho elas causam aumento na absorção devido ao vapor de água (Figura 3.10).

Figura 3.10 - Espectro solar na superfície da Terra (Plataforma Solar de Almeria, Espanha) entre 300 e 1100 nm (Adaptado de GALVEZ e MALATO, 2003).

É essencial que reatores fotoquímicos sejam projetados para aproveitarem tanto a radiação direta como a difusa para comprimentos de onda inferiores a cerca de 400 nm, útil para o processo TiO_2/UV .

1.6.4 Radiação solar em superfícies inclinadas

Para o cálculo da radiação em superfícies inclinadas quando somente se sabe a radiação total em uma superfície horizontal, é necessário conhecer a direção segundo a qual a radiação direta e a difusa atingem uma dada superfície (no caso deste trabalho, coletores solares). A direção segundo a qual a radiação difusa é recebida, isto é, sua distribuição na abóbada celeste, é função das condições da atmosfera, que variam muito. O texto a seguir é baseado em Duffie e Beckman (1991).

A radiação difusa pode ser descrita por três componentes. A primeira é a componente isotrópica, que é recebida uniformemente a partir de toda a abóbada celeste. A segunda é a radiação difusa circumsolar, que resulta do espalhamento da radiação solar e a concentrada na região do céu em volta do Sol. A terceira se refere ao brilho do horizonte (*horizon brightening*), concentrada na linha do horizonte e mais pronunciada em dias claros. A Figura 3.11 mostra esquematicamente as três componentes da radiação difusa.

A distribuição angular da radiação difusa é em certo grau uma função da refletividade ρ_g (o albedo) do solo (Por exemplo: solo escuro: 0,08; solo recente: 0,32 e concreto envelhecido: 0,24, DUFFIE; BECKMAN, 2006). Uma alta refletividade resulta na reflexão da radiação de volta para o céu, que por sua vez pode ser espalhada e somada ao brilho do horizonte.

Figura 3.11 - Desenho esquemático da distribuição da radiação difusa na abóbada celeste, mostrando as componentes circumsolar e horizontal somadas à componente isotrópica (Adaptado de DUFFIE;BECKMAN, 1991).

A radiação solar incidente é a soma da radiação direta, das três componentes da radiação difusa e da radiação refletida de várias superfícies "enxergadas" a partir da superfície inclinada. A radiação incidente total na superfície inclinada pode ser expressa pela Equação 3.8:

$$I_T = I_{T,b} + I_{T,d,iso} + I_{T,d,cs} + I_{T,d,hz} + I_{T,refl} \quad (3.8)$$

Nessa equação, os subescritos *iso*, *cs*, *hz* e *refl* referem-se às componentes isotrópica, circumsolar, horizontal, e refletida. A radiação total incidente em uma superfície (um coletor) de área A_c pode ser expressa em termos das radiações direta e difusa em uma superfície horizontal, bem como da radiação total nas superfícies que refletem para a superfície inclinada. Assim a Equação 3.8 torna-se:

$$A_c I_T = I_b R_b A_c + I_{d,iso} A_s F_{s-c} + I_{d,cs} R_b A_c + I_{d,hz} A_{hz} F_{hz-c} + \sum_i I_i \rho_i A_i F_{i-c} \quad (3.9)$$

O primeiro termo é a contribuição da radiação direta, o segundo é o termo isotrópico difuso que inclui o produto da área do céu A_s (uma área indefinida) e do fator de vista do céu para o coletor, F_{s-c} . O terceiro é o termo circumsolar da radiação difusa, considerado com a mesma direção da radiação direta. O quarto termo é a

contribuição da radiação difusa a partir do horizonte de uma área também indefinida, A_{hz} . O quinto termo representa o conjunto da radiação refletida a partir de edificações, campos etc., à qual a superfície inclinada está exposta. O símbolo i se refere a cada componente da radiação: I_i é a radiação solar incidente na i -ésima superfície, ρ_i é a refletividade difusa da superfície, e F_{i-c} é o fator de vista da i -ésima superfície para a superfície inclinada. Admite-se que as superfícies refletoras são refletores difusos; refletores especulares requerem um tratamento diferente.

Em geral não é possível calcular o termo da energia refletida detalhadamente levando em consideração prédios, árvores, considerando a variação da radiação incidente nos mesmos ou a variação de sua refletividade com o tempo. A prática padrão consiste em admitir que exista apenas uma superfície, horizontal, de grande extensão, que reflete difusivamente, contribuindo assim para este termo. Dessa forma, o termo I_i fica somente I e ρ_i torna-se ρ_g , expressando a refletividade do solo.

A Equação 3.9 pode ser reescrita substituindo áreas e fatores de vista pelos seus correspondentes recíprocos (já que a relação de reciprocidade dos fatores de relação requerem que $A_s F_{s-c} = A_c F_{c-s}$), de forma a eliminar as áreas indefinidas A_s e A_{hz} . A área A_i aparece em cada termo da equação e se cancela. O resultado é a Equação 3.10, que fornece I_T em termos de parâmetros que podem ser determinados tanto teoricamente como empiricamente:

$$I_T = I_b R_b + I_{d,iso} F_{s-c} + I_{d,cs} R_b + I_{d,hz} F_{c-hz} + I \rho_g F_{c-g} \quad (3.10)$$

Essa equação é a base para os métodos de cálculo de I_T que são discutidos a seguir. Quando I_T é determinado, a razão entre a radiação total na superfície inclinada e a radiação total na superfície horizontal é dada por:

$$R = \frac{I_T}{I} \quad (3.11)$$

Em particular, vários modelos são apresentados na literatura para descrição da radiação difusa. Uma revisão sobre o assunto é encontrada em Duffie e Beckman

(1991). Serão apresentados resumidamente a seguir um modelo isotrópico e dois modelos anisotrópicos, cuja diferença está relacionada ao modo como são tratadas as três componentes da radiação difusa.

1.6.4.1 radiação em superfícies inclinadas – modelo isotrópico

Pode-se admitir que a combinação de radiação difusa e a refletida pelo solo é isotrópica. Com isso, a soma da radiação difusa do céu e a refletida pelo solo na superfície inclinada é independente da orientação, e a radiação total na superfície inclinada é a soma da contribuição da radiação direta calculada como $I_b R_b$ e a difusa numa superfície horizontal, I_d . Um aperfeiçoamento desse modelo, conhecido como modelo isotrópico, foi proposto por Liu e Jordan (1963) e considera que a radiação na superfície inclinada possui três componentes: direta, difusa isotrópica e a radiação solar refletida difusivamente pelo solo. O terceiro e o quarto termo da Equação 3.10 são considerados nulos já que toda radiação difusa é admitida isotrópica. Uma superfície inclinada segundo um ângulo β em relação à horizontal é caracterizada por uma fator de vista do céu F_{c-s} , dado por $(1 + \cos\beta)/2$. Em relação ao solo a superfície inclinada possui um fator de vista F_{c-g} , igual a $(1 - \cos\beta)/2$; se as vizinhanças têm refletividade difusa ρ_g para a radiação solar total, a radiação refletida a partir das vizinhanças para a superfície será $I\rho_g(1 - \cos\beta)/2$. Assim, a Equação 3.10 fica:

$$I_T = I_b R_b + I_d \cdot \left(\frac{1 + \cos \beta}{2} \right) + I \rho_g \cdot \left(\frac{1 - \cos \beta}{2} \right) \quad (3.11)$$

1.6.4.2 radiação em superfícies inclinadas – modelo anisotrópico

O modelo isotrópico (Equação 3.11) é conservativo e facilita o cálculo da radiação em superfícies inclinadas. No entanto, modelos mais aperfeiçoados foram propostos e levam em conta as componentes circunsolar e o brilho do horizonte na superfície inclinada, como mostrada esquematicamente na Figura 3.12.

Figura 3.12 - Radiação direta, difusa e refletida pelo solo em uma superfície inclinada (Adaptado de DUFFIE; BECKMAN, 1991).

Hay e Davies (1980) estimaram a fração circunsolar da radiação difusa, considerando-a toda com a mesma direção da radiação direta e desprezando o brilho do horizonte. Toda a radiação difusa é representada apenas por duas componentes, a isotrópica e a circunsolar. Dessa forma, a radiação difusa em um coletor inclinado é dada por:

$$I_{d,T} = I_{T,d,iso} + I_{T,d,cd} \quad (3.12)$$

$$e \quad I_{d,T} = I_d \left[(1 - A_i) \left(\frac{1 + \cos \beta}{2} \right) + A_i R_b \right] \quad (3.13)$$

em que A_i é o fator de anisotropia, função da transmitância da atmosfera para a radiação direta:

$$A_i = \frac{I_{bn}}{I_{on}} = \frac{I_b}{I_o} \quad (3.14)$$

O fator de anisotropia corresponde à fração da radiação difusa que é tratada como espalhada, incidindo segundo o mesmo ângulo da radiação direta. Sob condições de céu claro, A_i será alto e a boa parte da radiação difusa será considerada espalhada. Quando não há radiação direta, A_i será zero e a radiação difusa é tratada como totalmente isotrópica. Conforme o modelo anisotrópico a radiação total numa superfície inclinada é então:

$$I_T = (I_b + I_d A_i) R_b + I_b (1 - A_i) \left(\frac{1 + \cos \beta}{2} \right) + I \rho_g \left(\frac{1 - \cos \beta}{2} \right) \quad (3.6)$$

Reindtl *et al.* (1990) modificaram o modelo de Hay e Davies para considerar o efeito do brilho do horizonte, adicionando um fator de correção da forma

$\left[1 + f \sin^3 \left(\frac{\beta}{2} \right) \right]$. A radiação difusa na superfície inclinada fica:

$$I_{d,T} = I_d \left\{ (1 - A_i) \left(\frac{1 + \cos \beta}{2} \right) \left[1 + f \sin^3 \left(\frac{\beta}{2} \right) \right] + A_i R_b \right\} \quad (3.7)$$

Em que A_i é definido pela Equação 3.14 e f , o fator de nebulosidade, é dado por:

$$f = \sqrt{\frac{I_b}{I}} \quad (3.8)$$

Quando os termos de radiação direta e refletida pelo solo são adicionados, resulta o modelo HDKR (Hay-Davis-Klucher-Reindl), segundo o qual a radiação total na superfície inclinada é dada por:

$$I_T = (I_b + I_d A_i) R_b + I_d (1 - A_i) \left(\frac{1 + \cos \beta}{2} \right) \left[1 + f \sin^3 \left(\frac{\beta}{2} \right) \right] + I \rho_g \left(\frac{1 - \cos \beta}{2} \right) \quad (3.9)$$

Por sua vez, o modelo de Perez *et al.* (1998) é baseado numa análise mais detalhada das três componentes da radiação difusa. Segundo esses autores, a radiação difusa em uma superfície inclinada é dada por:

$$I_{d,T} = I_d \left[(1 - F_1) \left(\frac{1 + \cos \beta}{2} \right) + F_1 \frac{a}{b} + F_2 \sin \beta \right] \quad (3.10)$$

Em que F_1 e F_2 são fatores associados às componentes circumsolar e brilho do horizonte, sendo a e b termos relacionados aos ângulos de incidência do cone da radiação circumsolar (Figura 3.12) em superfícies inclinadas e horizontais, respectivamente. A radiação circumsolar é admitida proveniente de uma fonte pontual do Sol. Nesse caso, os termos a e b são dados por:

$$\begin{aligned} a &= \max [0, \cos \theta] \\ b &= \max [\cos 85, \cos \theta_z] \end{aligned} \quad (3.20)$$

Os coeficientes F_1 e F_2 são funções de três parâmetros que descrevem as condições do céu: o ângulo de zênite solar θ_z (em graus), um fator relacionado à maior ou menor presença de nuvens, nevoeiro e bruma, ε que é função da radiação horária difusa I_d e a radiação normal incidente direta I_n ; e o fator de claridade, Δ . Esses fatores são dados pelas Equações:

$$\varepsilon = \frac{\frac{I_d + I_n}{I_d} + 5,535 \times 10^{-6} \theta_z^3}{1 + 5,535 \times 10^{-6} \theta_z^3} \quad (3.21)$$

e

$$\Delta = m \frac{I_d}{I_{on}} \quad (3.22)$$

Em que m é a massa de ar ($m = 1/\cos\theta_z$) e I_{on} é a radiação incidente na Terra proveniente do espaço (Equação 3.7). Os coeficientes F_1 e F_2 dependem de dados de radiação difusa e total, sendo seu cálculo dado por:

$$F_1 = \max \left[0, \left(f_{11} + f_{12}\Delta + \frac{\pi\theta_z}{180} f_{13} \right) \right] \quad (3.23)$$

$$F_2 = \left(f_{21} + f_{22}\Delta + \frac{\pi\theta_z}{180} f_{23} \right) \quad (3.24)$$

Perez *et al.* (1988) apresentam valores dos fatores f_{ij} para diferentes faixas de ε . O modelo completo de Perez *et al.* (1988) para a radiação incidente em superfícies inclinadas fica:

$$I_T = I_b R_b + I_d (1 - F_1) \left(\frac{1 + \cos \beta}{2} \right) + I_d F_1 \frac{a}{b} + I_d F_2 \sin \beta + I \rho_g \left(\frac{1 - \cos \beta}{2} \right) \quad (3.25)$$

1.7 REATORES FOTOQUÍMICOS

Os equipamentos específicos necessários para aplicações fotocatalíticas sob irradiação solar têm muito em comum com os usados em aplicações térmicas. Assim, tanto sistemas fotocatalíticos e reatores seguiram o projeto de coletores térmicos solares. Os sistemas coletores são classificados conforme o grau de concentração da radiação solar. O fator de concentração pode ser definido como a razão entre a abertura do espelho coletor e a área da superfície do tubo reator. Sistemas concentradores possuem a vantagem de ter uma área bem menor, que significa um circuito curto, em que se pode confinar, controlar e manusear o efluente contaminado a ser tratado (GALVEZ; RODRIGUEZ, 2003).

Dentre os reatores fotoquímicos irradiados pela luz solar, existem os sistemas concentradores PTC (*parabolic trough collectors*) e os sistemas não concentradores CPC (*compound parabolic collectors*) (Figura 3.13).

Figura 3.13 - Coletores (a) PTC e (b) CPC.

Os reatores fotoquímicos com coletores CPC (Figura 3.13) possuem características tanto do coletor não-concentrador ideal como dos sistemas concentradores PTC, sendo a melhor opção para sistemas com baixa concentração de poluentes. Devido a sua abertura, o coletor recebe tanto a luz solar difusa quanto a direta, iluminando praticamente toda sua superfície ao longo da exposição durante o dia (MALATO *et al.*, 2000).

1.8 PARÂMETROS PARA AVALIAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Segundo Bolton *et al.* (1998) *apud* Oppenlander (2003), para se saber que processo/reator é mais adequado para um tratamento específico pode-se valer de diversos fatores como qualidade da água, desempenho quanto à remoção do poluente, a redução da toxicidade, a possível formação de sub-produtos e a formação de resíduos secundários, avaliação de custos de capital e de operação, além de fatores como facilidade de operação e manutenção.

Vários parâmetros foram desenvolvidos para poder determinar a quantidade de poluente degradado em relação à área de coleta de fótons da luz solar, energia

utilizada, concentração inicial e final etc. Neste trabalho, adotou-se o parâmetro A_{CM} , correspondente à área de coletor necessária para a degradação de um quilograma de um poluente em uma hora, quando a irradiância solar incidente é de 1000 W m^{-2} , sendo calculado por:

$$A_{CM} = \frac{A \bar{E}_s t 10^3}{V(C_{t=0} - C_t)} \quad (3.26)$$

Em que A é dado em m^2 , $\bar{E}_s$ é a irradiância solar média no período em que o experimento foi realizado e medida por um radiômetro, V é o volume dado em litros e C corresponde à concentração inicial e final do poluente, em mg L^{-1} . Assim o parâmetro é dado em $\text{m}^2 \text{ kg}^{-1}$.

MATERIAIS E MÉTODOS

1.9 REAGENTES

Foi utilizada a formulação comercial Dinamic[®], com 95% (m/m) de pureza de amicarbazona (neste trabalho, referida como AMZ, $C_{10}H_{19}N_5O_2$). Foi utilizada também amicarbazona 99,8% (m/m) como padrão analítico (usada para calibração da análise HPLC); amostras de ambas foram fornecidas pela Arysta LifeScience. Acetonitrila (99,97%) e ácido acético (99,7%), ambos com grau HPLC e utilizados no preparo da fase móvel para análise cromatográfica, foram adquiridos da J. T. Baker. O catalisador TiO_2 P25 foi fornecido pela Degussa.

Utilizou-se água milli-Q (Millipore) no pré-preparo, em balões volumétricos, das soluções utilizadas nos experimentos, assim como nas análises cromatográficas. Para completar os 20 litros de solução de pesticida empregados nos experimentos no reator, utilizou-se água de torneira purificada em filtros de celulose e carvão ativado.

Para preparo da solução actinométrica, bicarbonato de sódio ($\geq 99,0\%$), ácido benzóico ($\geq 99,5\%$), nitrato de sódio ($\geq 99,0\%$), ácido salicílico ($\geq 99,0\%$), fosfato de potássio monobásico ($\geq 99,5\%$) e ácido orto-fosfórico ($\geq 85\%$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich do Brasil Ltda.

1.10 EQUIPAMENTO EXPERIMENTAL

Foi utilizado um reator com coletores parabólicos compostos (CPC), localizado na cobertura do edifício semi-industrial, no Centro de Engenharia de Sistemas Químicos do Departamento de Engenharia Química da EPUSP

(CESQ/PQI-EPUSP) (Figura 4.1). O reator é constituído por dez espelhos refletores em alumínio polido (abertura de 91,7 mm; semi-ângulo de recepção, 90° ; superfície refletora de cada coletor, $0,196 \text{ m}^2$) contendo em seu eixo focal um tubo de vidro borossilicato Duran® (diâmetro interno, 29,2 mm; espessura, 1,4 mm; comprimento, 1,4 m; volume irradiado, 1 L), transparente para a radiação solar acima de 290-300 nm. Os refletores são voltados para o norte a uma inclinação de 27° . O reator possui área total de coleta de $1,96 \text{ m}^2$ e volume irradiado total de 10 L.

Figura 4.14 - Reator com coletores CPC utilizado nos experimentos e espectro de transmitância dos tubos.

O reator é alimentado a partir de um tanque em PVC de 20 L e a circulação entre o tanques e o reator é feita por meio de bomba centrífuga. Uma válvula agulha e um rotâmetro são usados para ajuste e medida da vazão, respectivamente. Um sistema modular multiparamétrico (WTW, MIQ/S 184 XT H3-MIQ/IF232-MIQ/PS) é acoplado ao tanque para medida da concentração de oxigênio dissolvido (sonda TriOxmatic 700 IQ), pH e temperatura (sonda SensoLyt 700IQ com eletrodo SensoLyt SEA). Um esquema do equipamento é apresentado na Figura 4.2.

Figura 4.15 - Esquema do equipamento experimental.

Foram utilizados dois piranômetros Kipp & Zonen CMP3 para medida da irradiância solar na faixa espectral de 300 a 2800 nm, um empregado para medida da irradiância solar global e outro acoplado a um anel de sombreamento CM 121B, para medição da irradiância solar difusa. Um radiômetro Kipp & Zonen CUV4 foi usado para medida da irradiância global entre 300-385 nm (UVB-UVA). Além desses equipamentos, um espectrorradiômetro UV-visível Luzchem Research, modelo SPR-02, também foi usado para monitorar a irradiância espectral durante o período dos experimentos. Os piranômetros e o radiômetro utilizado no trabalho são mostrados na Figura 4.3.

Figura 4.16 - (a) Piranômetro acoplado a anel de sombreamento; (b) Piranômetros e radiômetro.

1.11 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados segundo o procedimento descrito a seguir. Inicialmente, a massa necessária de amicarbazona foi pesada em balança analítica e em seguida transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e/ou 2000 mL dependendo da concentração escolhida; utilizou-se um banho de ultrassom para promover a completa dissolução do sólido. Da mesma forma, a massa necessária de TiO_2 foi pesada em balança analítica e em seguida transferida para um balão volumétrico de 1000 mL e/ou 2000 mL dependendo da concentração escolhida; a suspensão estável foi obtida com auxílio do banho de ultrassom.

Em seguida, o reator foi carregado com água de torneira previamente purificada em filtros de carvão ativado, a bomba centrífuga foi acionada e a vazão de recirculação, ajustada em 500 L h^{-1} . Os sensores de oxigênio dissolvido, pH e temperatura foram inseridos no tanque; por fim, os coletores foram recobertos para protegê-los da luz solar. A solução de amicarbazona e a suspensão do TiO_2 foram transferidas para o tanque de recirculação e o conteúdo líquido foi recirculado por 5 minutos para homogeneização. O início dos experimentos deu-se quando o reator foi descoberto e o cronômetro, acionado. O reator foi operado em batelada, à temperatura ambiente, com pH inicial entre 5 e 6 (pH natural da solução após dissolução da amicarbazona); não foi feito o controle do pH durante os

experimentos, apenas o acompanhamento. O volume total de solução empregado em todos os experimentos foi de 20 L.

Amostras de 10 mL foram coletadas com seringa nos tempos 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos, em seguida filtradas em membrana Millipore de 0,45 μm e transferidas para tubos de Falcon, sendo armazenadas para posterior análise cromatográfica (determinação da concentração de amicarbazona) e da concentração de carbono orgânico total (TOC).

1.12 MÉTODOS ANALÍTICOS

A análise da amicarbazona foi realizada empregando um equipamento HPLC (Shimadzu, modelo LCMS-2010) com detector UV/VIS SPD-10Avp com coluna C8 (Phenomenex, Luna 5u C8(2) 100A, 150 $\times$ 4,60mm, 5 μm). Para realizar as leituras no HPLC, condicionou-se a coluna (C8), passando por 1 h água milli-Q acidificada (0,2% ácido acético glacial), à vazão de 1 mL min⁻¹ e passando por mais 1 h a fase móvel com acetonitrila, acidificada (0,2% ácido acético glacial). As análises foram feitas com essa fase móvel à vazão de 1 mL min⁻¹ na proporção de 35/65 (v/v) de solução a ser analisada e fase móvel. A análise foi isocrática à temperatura de 20°C. O volume injetado de cada amostra foi de 30 μL . Entre cada conjunto de amostras foi realizado limpeza da coluna com uma hora de duração (65% de acetonitrila, 35% de água acidificada com 0,2% de ácido acético).

Foi obtida previamente a curva de calibração para a análise cromatográfica da amicarbazona, para seis concentrações do pesticida entre 20 mg L⁻¹ e 100 mg L⁻¹; as análises foram repetidas três vezes.

As amostras também foram analisadas em um medidor de carbono orgânico total (Shimadzu, modelo TOC-5000A).

1.13 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

As faixas de concentração do semiconductor foram escolhidas com base na literatura, que apresenta estudos feitos com concentrações entre 0,2-0,5 g L⁻¹ (CHIRON *et al.*, 2000) e 0,02-1 g L⁻¹ (MUSZKAT *et al.*, 1995). Por sua vez, as concentrações do pesticida variam de 10-100 mg L⁻¹, usualmente encontradas em efluentes aquosos de locais em que se produzem, formulam ou empregam essas substâncias (MALATO *et al.*, 1999; MUSZKAT *et al.*, 1995), tais como efluentes do processo industrial de produção do defensivo, água gerada na lavagem dos equipamentos empregados na aplicação na lavoura, tanques e recipientes vazios, efluentes aquosos gerados na lavagem de tanques ou áreas de formulação etc.

Os experimentos foram realizados conforme um projeto baseado em uma matriz Doehlert (FERREIRA *et al.*, 2007). As variáveis estudadas foram: concentração inicial de amicarbazona, [AMZ]₀; concentração do fotocatalisador, [TiO₂]; e número de tubos (coletores) do reator CPC utilizados, correspondente à área de coleta de fótons e ao volume irradiado.

Os valores reais de cada variável (U_i) foram calculados a partir dos valores codificados da matriz Doehlert (X_i) usando a equação $U_i = U_{0i} + X_i \times \Delta U_i$, em que U_i é o valor experimental da variável i ; U_{0i} o valor do ponto central; X_i o valor codificado; e ΔU_i , a diferença média entre os valores máximo e mínimo da variável i . Para o número de tubos coletores usados no reator solar, $U_{01} = 5$ tubos e $\Delta U_1 = 4$ tubos; para [AMZ]₀, $U_{02} = 60$ mg L⁻¹ e $\Delta U_2 = 40$ mg L⁻¹; para [TiO₂], $U_{03} = 0,5$ g L⁻¹ e $\Delta U_3 = 0,4$ g L⁻¹. A Tabela 4.1 exhibe os valores de cada variável para os experimentos.

Tabela 4.5 - Projeto experimental para o sistema TiO_2/UV estudado.

nº exp	nº tubos	$[\text{AMZ}]_0$	$[\text{TiO}_2]$	nº tubos	$[\text{AMZ}]_0$ nominal (mg L^{-1})	$[\text{TiO}_2]$ (g L^{-1})
	X_1	X_2	X_3	U_1	U_2	U_3
1	0	0	0	5	60,0	0,500
2	1	0	0	9	60,0	0,500
3	0,5	0,866	0	7	94,6	0,500
4	0,5	0,289	0,816	7	71,6	0,826
5	-1	0	0	1	60,0	0,500
6	-0,5	-0,866	0	3	25,4	0,500
7	-0,5	-0,289	-0,816	3	48,4	0,174
8	0,5	-0,866	0	7	25,4	0,500
9	0,5	-0,289	-0,816	7	48,4	0,174
10	0	0,577	-0,816	5	83,1	0,174
11	-0,5	0,866	0	3	94,6	0,500
12	-0,5	0,289	0,816	3	71,6	0,826
13	0	-0,577	0,816	5	36,9	0,826

Os experimentos da matriz Doehlert distribuem-se em um sistema de coordenadas cartesiano segundo um cubo-octaedro (Figura 4.4), em que o eixo X_1 corresponde ao número de tubos, X_2 a $[\text{AMZ}]_0$ e X_3 a $[\text{TiO}_2]$. Os experimentos em que não se varia X_3 são os do plano hexagonal, sendo que o experimento 1 é o ponto central, repetido três vezes. Os pontos acima e abaixo deste plano representam a variação das três variáveis estudadas para os valores máximo e mínimo de $[\text{TiO}_2]$.

Figura 4.17 - Arranjo dos experimentos da matriz Doehlert. Os números entre parênteses correspondem ao número dos experimentos, conforme a Tabela 4.1.

1.14 ACTINOMETRIA QUÍMICA

O fluxo fotônico foi medido para condições típicas de irradiação solar por meio da actinometria de nitrato, que absorve radiação entre 290 e 350 nm, conforme método proposto por Jankowski *et al.* (1999; 2000), usando solução de bicarbonato de sódio (0,0025 mol L⁻¹) saturada com ar, contendo ácido benzóico (0,001 mol L⁻¹) e nitrato de sódio (0,01 mol L⁻¹). A solução actinométrica foi transferida para o reator e recirculada por alguns minutos antes de ser irradiada. O experimento realizado no reator tubular com irradiação solar teve duração de 90 minutos, sendo irradiados 20 L de solução actinométrica entre 10h30 e 12h00 (horário local).

As amostras foram analisadas quanto à concentração de ácido salicílico por cromatografia líquida em equipamento UFLC (Shimadzu LC-20AD Prominence) com coluna Sigma-Aldrich Spherisorb ODS 2-5 µm de 250×4,6 mm e equipado com detector de fluorescência RF-10AXL. Utilizou-se como fase móvel a mistura metanol/solução aquosa de tampão fosfato 0,025 mol L⁻¹ (45:55 v/v), à vazão de 1,2 mL min⁻¹ e análise isocrática a 40°C. Os comprimentos de onda de excitação e emissão foram 305 nm e 410 nm, respectivamente. A solução aquosa de tampão fosfato 0,025 mol L⁻¹ foi preparada a partir de soluções de ácido fosfórico e de fosfato de potássio monobásico, ambas a 25 mmol L⁻¹, com pH 2,1. Toda a solução foi filtrada em membrana Millipore 0,22 µm.

O nitrato absorve em duas bandas principais, com coeficientes de absorção máximos de 9500 L mol⁻¹ cm⁻¹ em 201 nm e 7,14 L mol⁻¹ cm⁻¹ em 302 nm. Sua fotólise ocorre segundo:

Cerca de 90% da fotólise ocorrem pela reação dada pela Equação 4.1, com o O[•] rapidamente sofrendo protonação e gerando um radical hidroxila. 10% da

fotólise ocorrem segundo a Equação 4.2, e acredita-se que o átomo $O(^3P)$ reaja com a molécula de oxigênio para formar ozônio.

O actinômetro nitrato quantifica o fluxo fotônico a partir da reação secundária entre radicais hidroxila e um composto-alvo (ácido benzóico), formando produtos (ácidos salicílico e *para*-hidroxibenzóico) (equação 3), detectados e quantificados por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC). O ácido salicílico é formado segundo a seguinte reação:

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.15 CARACTERIZAÇÃO ACTINOMÉTRICA

Para o cálculo da quantidade de fótons incidentes no reator foi feito um experimento actinométrico em dia ensolarado e de céu aberto típico. Os resultados são apresentados na Figura 5.1. A temperatura foi medida a cada retirada de amostra e seu efeito sobre o rendimento quântico, para cada comprimento de onda, foi levado em conta a partir da Equação 5.1 (Jankowski *et al.*, 1999; 2000), adotando-se uma temperatura de referência (25°C ou 298,15 K).

$$\ln \frac{\Phi_{T_1}}{\Phi_{298,15}} = \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5.1)$$

Nessa equação, Φ_{T_1} é o rendimento quântico para a nova temperatura, T_1 (K); $\Phi_{298,15K}$ é o rendimento quântico para geração de ácido salicílico a 298,15 K, utilizado como referência; E_A é a energia de ativação para a geração de ácido salicílico; e R é a constante universal dos gases. Foram utilizados valores de $\Phi_{298,15K}$ e E_A tabelados para diversos comprimentos de onda e encontrados no trabalho de Jankowski *et al.* (1999; 2000).

Figura 5.18 - Resultados do experimento actinométrico realizado no dia 29/04/2011 para a determinação do fluxo de fótons.

O cálculo do fluxo de fótons foi feito pela Equação 5.2, em que E_P é a quantidade de fótons por área (irradiância fotônica) ($\mu\text{mol cm}^{-2}$), a área foi de 19600 cm^2 ; $[AS]$ é a concentração de ácido salicílico formada na solução actinométrica após irradiação do actinômetro (mol L^{-1}), $[NO_x^-]$ é a concentração de nitrato na solução actinométrica (mol L^{-1}), Φ_λ é o rendimento quântico do ácido salicílico em função do comprimento de onda, (adimensional); ϵ_λ é o coeficiente de absorção molar para o nitrato em função do comprimento de onda ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$); e T_λ é a transmitância dos tubos de borossilicato utilizados no reator solar, em função do comprimento de onda (adimensional). Valores tabelados de ϵ_λ foram retirados de Jankowski *et al.* (1999; 2000); os valores de T_λ foram obtidos através do espectrofotômetro (Figura 4.1); os valores de Φ_λ foram ajustados para cada amostra conforme a temperatura, utilizando a Equação 5.1.

$$E_P = \frac{[AS]}{2,303[NO_x^-]} \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \left(\frac{1}{\Phi_\lambda \epsilon_\lambda T_\lambda} d\lambda \right) \quad (5.2)$$

Através da produção de ácido salicílico pôde-se medir o fluxo de fótons incidentes no reator para o dia ensolarado típico, resultando $3,6 \times 10^{-5}$ mol de fótons

$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$. A energia solar UV acumulada foi de aproximadamente 73 kJ m^{-2} e a média da radiação incidente foi de 35 W m^{-2} na faixa de comprimentos de onda entre 300-385 nm.

1.16 RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE DEGRADAÇÃO DA AMICARBAZONA

Na Tabela 5.1 estão relacionadas datas, horários e condições utilizadas nos experimentos realizados conforme o planejamento experimental adotado (Tabela 4.1 e Figura 4.4).

Tabela 5.6 - Resultados dos experimentos.

Exp.	data	nº tubos	início (hora local)	fim (hora local)	[TiO ₂] (g L ⁻¹)	[AMZ] ₀ real (mg L ⁻¹)	TOC ₀ (mg L ⁻¹)	[AMZ] ao final de 120 minutos (mg L ⁻¹)	% AMZ degradada ao final de 120 minutos
1.1	25/05/2011	5	09:45	11:45	0,500	52,5	31,2	9,0	82,9
1.2	02/06/2011	5	09:43	11:43	0,500	54,5	32,9	18,2	66,5
1.3	02/06/2011	5	13:51	15:51	0,500	55,4	32,5	16,6	69,6
2	03/06/2011	9	10:18	12:18	0,500	59,9	34,0	9,7	83,8
3	24/05/2011	7	10:15	12:15	0,500	86,7	48,1	20,8	76,0
4	14/06/2011	7	10:57	12:57	0,826	64,9	38,2	21,5	66,3
5	26/07/2011	1	10:08	12:08	0,500	56,8	30,5	31,5	44,5
6	09/02/2011	3	10:30	12:30	0,500	23,1	17,3	4,3	81,5
7	27/07/2011	3	10:15	12:15	0,174	42,4	25,2	13,0	69,5
8	28/07/2011	7	10:12	12:12	0,500	21,3	14,3	0,0	100,0
9	01/06/2011	7	13:58	15:58	0,174	45,6	27,1	8,7	81,0
10	29/07/2011	5	09:40	11:40	0,174	78,1	42,7	37,8	51,7
11	29/07/2011	3	13:50	15:50	0,500	89,5	46,7	37,0	58,6
12	26/05/2011	3	14:07	16:07	0,826	77,5	41,9	47,1	39,2
13	04/08/2011	5	10:38	12:38	0,826	30,1	20,3	0,0	100,0
sem TiO ₂	25/07/2011	5	12:39	14:39	0,500	53,8	31,5	53,5	0,0
ausência de luz	03/08/2011	5	11:07	13:07	0,500	55,9	32,0	55,2	1,3

Os experimentos foram feitos nas seguintes condições fixadas: vazão de recirculação, 500 L h^{-1} ; volume total de solução, 20 L; $\text{pH}_0=5-6$ (não corrigido ao longo do tempo).

1.16.1 Experimentos de controle

Na Figura 5.2 são apresentados os resultados do experimento de controle realizado na ausência de radiação solar. A análise cromatográfica mostra que a amicarbazona não foi degradada no experimento realizado em condições idênticas às do ponto central (5 tubos, $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$). Dessa forma, pode-se considerar desprezível a remoção da amicarbazona apenas por adsorção no fotocatalisador e o valor de 1,3% apontado na Tabela 5.1 deve-se a erros experimentais.

Figura 5.19 - Resultados do experimento não irradiado. Condições: 5 tubos; $[\text{AMZ}]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$.

No experimento irradiado realizado sem catalisador (Figura 5.3) a amicarbazona também não foi degradada, o que comprova que não ocorre fotólise desse composto na faixa de comprimentos de onda dos fótons disponíveis na radiação solar incidente no reator e que chegam à solução ($\geq 300 \text{ nm}$). Os valores

de TOC, pH e OD se mantiveram constantes e, como não houve reação, a temperatura aumentou somente devido à exposição à luz solar.

Figura 5.20 - Resultados do experimento realizado sem catalisador. Condições: [AMZ]₀ = 60 mg L⁻¹; 5 tubos.

Com base nos resultados desses experimentos de controle (Figuras 5.2 e 5.3), na análise dos resultados dos experimentos 1 a 13 apresentados a seguir pode-se considerar que os efeitos de remoção de amicarbazona por adsorção e/ou fotólise direta são inexistentes ou desprezíveis.

1.16.2 Experimentos no ponto central

Os experimentos do ponto central do planejamento foram repetidos três vezes (Figura 5.4) com as mesmas condições iniciais. Comparando a concentração de amicarbazona em relação ao tempo e em relação à quantidade de energia acumulada pode-se observar que o experimento 1.1 apresentou maior quantidade degradada de AMZ e também maior quantidade de energia UV acumulada. Houve diferença de aproximadamente 20 kJ L^{-1} de energia acumulada entre os experimentos para uma diferença de 8 mg L^{-1} de AMZ degradada. Quanto maior a temperatura inicial, menor a concentração de oxigênio dissolvido, o que mostra que a temperatura pode ter influido na solubilidade do oxigênio no processo. O pH e o TOC não variam significativamente com o tempo, o que mostra que não há redução de carbono orgânico mesmo havendo degradação de AMZ, ocorrendo assim, a formação de subprodutos persistentes.

Figura 5.4 - Resultados dos experimentos no ponto central repetidos três vezes. Condições: $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ (nominal); 5 tubos.

Figura 5.21 (Cont.) - Resultados dos experimentos no ponto central repetidos três vezes. Condições: $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ (nominal); 5 tubos.

1.16.3 Experimentos com argônio e oxigênio

A Figura 5.5 mostra que no experimento realizado borbulhando-se argônio na solução contida no tanque de recirculação obteve-se desempenho pior em comparação ao dos experimentos realizados nas mesmas condições do ponto central sem oxigenação forçada da solução (Figura 5.4). Por outro lado, no experimento realizado borbulhando-se oxigênio na solução ocorreu maior degradação que a observada nos experimentos no ponto central sem aeração. No experimento com argônio, o pH aumentou levemente e a quantidade de oxigênio dissolvida diminuiu rapidamente, devido à diminuição da solubilidade com a presença do argônio e consumo de oxigênio dissolvido pelas reações de oxidação em cadeia, talvez por isso a quantidade de AMZ degradada tenha sido menor; já com o meio saturado em oxigênio durante todo o tempo o pH apresentou leve queda e a concentração de oxigênio dissolvida aumentou, como esperado.

Figura 5.22 - Resultados dos experimentos realizados borbulhando-se argônio e oxigênio. Condições do ponto central: $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ (nominal); 5 tubos.

Os valores de TOC no experimento com argônio mantiveram-se constantes em função do tempo, já nos experimentos realizados sob oxigenação forçada percebeu-se leve redução do TOC. Apesar do perfil de irradiância ser diferente, a energia acumulada é próxima nesses experimentos, sendo no experimento utilizando argônio maior, mesmo assim no experimento com oxigênio houve maior degradação como comentado. Como a redução da concentração de amicarbazona é rápida, tanto com aeração natural como com oxigenação forçada, pode-se concluir

que a oxigenação forçada não apresentou contribuição importante em termos de redução de TOC que justificasse seu emprego em todos os experimentos realizados no trabalho. Por outro lado, fica claro o papel do oxigênio dissolvido nas reações em cadeia que permitem, em alguns casos, mineralização quase total do pesticida.

1.17 RESULTADOS - COMPARAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

A seguir são discutidos os resultados a partir de comparações entre experimentos de acordo com suas condições iniciais, conforme o planejamento experimental. É feita a avaliação da degradação do pesticida com relação ao tempo e também com relação à energia acumulada durante cada experimento.

O valor da radiação global total está dentro da faixa de comprimento de onda de 300-2800 nm, sendo medida por um piranômetro. A quantidade realmente aproveitada, na faixa de 300-385 nm (UVA-UVB), foi medida pelo radiômetro Kipp&Zonen CUV4 e foi corrigida devido à inclinação do reator segundo modelo de Liu & Jordan, como apresentado no item 3.6.4.

1.17.1 Efeito do número de tubos expostos (área de coleta de fótons)

1.17.1.1 *experimentos 1, 2 e 5*

Esses experimentos foram realizados com a mesma concentração nominal e com concentrações iniciais de AMZ relativamente próximas (Figura 5.6), e mesma concentração de TiO_2 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$). O experimento 1 foi realizado com 5 tubos, o experimento 2 com 9 tubos e o experimento 5, com 1 tubo. A degradação do pesticida aumentou com o número de tubos expostos à radiação solar. No experimento 2, aproximadamente 84% do pesticida foram removidos (o que corresponde a um total de $1,0 \text{ g}$ de pesticida removido para o volume total de solução tratada); no experimento 1 houve degradação média de 64% de AMZ e, no experimento 5, menos de 45% foram degradados.

Figura 5.23 - Resultados de [AMZ] em função do tempo. Experimento 1 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ (nominal); 5 tubos), experimento 2 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 59,9 \text{ mg L}^{-1}$; 9 tubos) e experimento 5 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 56,8 \text{ mg L}^{-1}$; 1 tubo).

Os experimentos 1-1 e 1-2 foram realizados pela manhã e praticamente no mesmo horário (9h45-11h45), enquanto o experimento 1-3 foi realizado à tarde (13h51-15h51); o experimento 2 foi realizado entre 10h18-12h18 e o experimento 5, entre 10h08-12h:08. O experimento 2, utilizando 9 tubos, apresentou maior quantidade degradada de pesticida, tendo a menor quantidade de energia acumulada (Figura 5.7), logo houve um aproveitamento maior da radiação incidente e pode-se dizer que o número de tubos influenciou significativamente na quantidade de pesticida degradado. Esses resultados confirmam que quanto maior o número de tubos (isto é, quanto maior a área de coleta de fótons), maior é a degradação do pesticida, como esperado.

Figura 5.24 - Resultados de [AMZ] em função da energia UV acumulada. Experimento 1 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 60 \text{ mg L}^{-1}$ (nominal); 5 tubos), experimento 2 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 59,9 \text{ mg L}^{-1}$; 9 tubos) e experimento 5 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 56,8 \text{ mg L}^{-1}$; 1 tubo).

Como pode-se observar na Figura 5.8, ao longo dos experimentos o pH não apresentou grande variação, mantendo-se entre 4 e 6; a temperatura aumentou ao longo do experimento. O oxigênio dissolvido diminuiu ao longo do experimento, e no experimento 5, no qual se obteve a menor quantidade de AMZ degradada, o consumo de oxigênio foi menor, mas neste experimento o aproveitamento da radiação incidente não promoveu quantidade significativa de pesticida degradado, devido ao baixo número de tubos empregado. Por fim, não houve variação significativa no TOC, havendo formação de subprodutos de degradação persistentes.

Figura 5.25 - Resultados de temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD), pH, TOC, TC, IC, irradiância UV, energia UV acumulada e [AMZ] em função do tempo para os experimentos 1-1, 1-2, 1-3, 2 e 5.

1.17.1.2 experimentos 3 e 11

Esses experimentos foram realizados com concentrações iniciais de amicarbazona muito próximas ($86,7 \text{ mg L}^{-1}$ e $89,5 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente) e $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ de TiO_2 , diferindo somente no número de tubos. No experimento 3, realizado com 7 tubos, houve 76% de remoção da amicarbazona (o que corresponde a um total de $1,32 \text{ g}$ removidos nos 20 L de solução). No Experimento 11 houve aproximadamente

59% de remoção, utilizando somente 3 tubos (remoção total de 1,05 g do pesticida) (Figura 5.9).

Figura 5.26 - Resultados de [AMZ] em função do tempo. Experimento 3 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 86,7 \text{ mg L}^{-1}$; 7 tubos) e experimento 11 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 89,5 \text{ mg L}^{-1}$; 3 tubos).

Figura 5.27 - Resultados de temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD), pH, TOC, TC, IC, irradiância UV, energia UV acumulada e [AMZ] em função do tempo para os experimentos 3 e 11.

De acordo com a Figura 5.10, em ambos os experimentos houve leve queda de pH, sendo o experimento 3 o que apresentou maior variação. No experimento 3 há maior consumo de oxigênio, mesmo havendo concentração inicial maior que no experimento 11. Os experimentos foram realizados em períodos diferentes do dia, por isso a temperatura inicial é maior no experimento que começou de manhã (experimento 3, 10h15-12h15; experimento 11, 13h50-15h50). O perfil de energia acumulada é similar em ambos os experimentos, já o perfil de irradiância é diferente, mas uniforme (no experimento 3 o perfil é praticamente constante ao longo do tempo, já no experimento 11 houve queda da irradiância pelo fato deste experimento ter sido realizado à tarde). Assim pode-se observar que a diferença de AMZ degradada (Figura 5.11) se deve ao maior número de tubos no experimento 3 e pelo fato do mesmo ter sido realizado sob condições de maior energia acumulada (59,8 kJ m⁻²) e consequentemente houve maior consumo de oxigênio.

Figura 5.28 - Resultados de [AMZ] em função da energia UV acumulada. Experimento 3 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 86,7 \text{ mg L}^{-1}$; 7 tubos) e experimento 11 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 89,5 \text{ mg L}^{-1}$; 3 tubos).

1.17.1.3 experimentos 6 e 8

Os experimentos 6 e 8 foram realizados com concentrações iniciais de amicarbazona iguais a $23,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $21,3 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, e concentração de TiO_2 de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, tendo sido utilizados 3 e 7 tubos, respectivamente. No experimento 6 a degradação do pesticida foi alta (81,5%, o que corresponde a 0,38 g de pesticida degradados). Já com 7 tubos (Experimento 8) o pesticida foi totalmente degradado antes de 120 minutos (entre 45 e 60 minutos, com um total de 0,43 g de pesticida removidos nos 20 L de solução tratados), como mostra a Figura 5.12.

Figura 5.29 - Resultados de [AMZ] em função do tempo. Experimento 6 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 23,1 \text{ mg L}^{-1}$; 3 tubos) e experimento 8 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 21,3 \text{ mg L}^{-1}$; 7 tubos).

A concentração de oxigênio dissolvido no experimento 6 diminui mais que no experimento 8 provavelmente pelo fato da temperatura ser maior no primeiro, mesmo assim pode-se dizer que a degradação da AMZ ocorre mesmo assim. Novamente, o experimento com maior número de tubos foi o que permitiu maior degradação de AMZ.

Figura 5.30 - Resultados de temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD), pH, TOC, TC, IC, irradiância UV, energia UV acumulada e [AMZ] em função do tempo para os experimentos 6 e 8.

Ambos os experimentos foram realizados em horários próximos, como se pode observar na Figura 5.13 (experimento 6, 10h30-12h30; experimento 8, 10h12-12h12). Os perfis de irradiância foram diferentes nos experimentos, como resultado da maior presença de nuvens no dia e horário em que foi realizado o experimento 6. Com apenas 3 tubos, a quantidade degradada de amicarbazona no experimento 6 foi 88% da quantidade total degradada no experimento 8.

Comparando os experimentos 6 e 8, realizados com concentrações iniciais baixas, fica claro que o número de tubos influencia a degradação do pesticida já que no experimento 8, realizado com 7 tubos, houve degradação total do pesticida (em aproximadamente 60 minutos) e no experimento 6, realizado com menor área de

coleta de fótons, houve menor degradação, apesar da maior quantidade de energia disponível na região UV útil para o fotocatalisador (totais acumulados ao final de 120 minutos de $83,2 \text{ kJ m}^{-2}$ no experimento 6 e de $59,8 \text{ kJ m}^{-2}$ no experimento 8).

A Figura 5.14 mostra a evolução de [AMZ] em relação à energia acumulada. Percebe-se que a energia acumulada no experimento 8 é menor, assim com um número de tubos maior, o aproveitamento da radiação solar foi melhor.

Figura 5.31 - Resultados de [AMZ] em função da energia UV acumulada. Experimento 6 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 23,1 \text{ mg L}^{-1}$; 3 tubos) e experimento 8 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 21,3 \text{ mg L}^{-1}$; 7 tubos).

1.17.2 Efeito da concentração inicial

1.17.2.1 experimentos 6 e 11

Os experimentos 6 e 11 foram realizados com 3 tubos e concentração de TiO_2 de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, diferindo na concentração inicial de amicarbazona (experimento 6, $23,1 \text{ mg L}^{-1}$; experimento 11, $89,5 \text{ mg L}^{-1}$). No experimento 6, obteve-se remoção de

81,5% da amicarbazona ao final de 120 minutos (o que equivale a 0,38 g removidos considerados os 20 L tratados). No experimento 11, iniciado com uma concentração maior, obtiveram-se 58,6% (1,05 g de pesticida removidos). Logo, apesar de no experimento 6 ter sido observada maior porcentagem de degradação, a quantidade de pesticida degradada foi maior no experimento 11 (Figura 5.15).

Figura 5.32 - Resultados de [AMZ] em função do tempo. Experimento 6 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 23,1 \text{ mg L}^{-1}$; 3 tubos) e experimento 11 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 89,5 \text{ mg L}^{-1}$; 3 tubos).

O pH em ambos os experimentos variou entre 5 e 6 não diferindo em relação aos outros experimentos já comentados; a temperatura apresentou leve aumento e a concentração de oxigênio dissolvido diminuiu nos dois experimentos, realizados em períodos diferentes (experimento 6, 10h30-12h30; experimento 11, 13h50-15h50). Como já comentado, o perfil de irradiância do experimento 6 é irregular devido à passagem de nuvens, mas houve maior quantidade de energia UV acumulada (quase o dobro) do que no experimento 11 ($83,2 \text{ kJ m}^{-2}$) (Figura 5.16).

Figura 5.33 - Resultados de temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD), pH, TOC, TC, IC, irradiância UV, energia UV acumulada e [AMZ] em função do tempo para os experimentos 6 e 11.

De acordo com a Figura 5.17, no experimento 6 obteve-se taxa de $0,104 \text{ mg kJ}^{-1}$ e no experimento 11, de $0,492 \text{ mg kJ}^{-1}$. A taxa é maior no experimento 11 pois houve maior quantidade de AMZ degradada com menor quantidade de energia acumulada ($115,5 \text{ kJ L}^{-1}$) que no experimento 6 ($196,4 \text{ kJ L}^{-1}$). Assim, nesse exemplo a quantidade de radiação incidente influenciou na quantidade de pesticida degradado.

Figura 5.34 - Resultados de [AMZ] em função da energia UV acumulada. Experimento 6 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 23,1 \text{ mg L}^{-1}$; 3 tubos) e experimento 11 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 89,5 \text{ mg L}^{-1}$; 3 tubos).

1.17.2.2 experimentos 3 e 8

Os experimentos 3 e 8 foram realizados com 7 tubos e $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , também variando a concentração inicial de amicarbazona. No experimento 3 que apresentou maior concentração inicial de amicarbazona ($86,7 \text{ mg L}^{-1}$), houve 76% de remoção do pesticida (1,32 g) ao final de 120 minutos de tratamento, já no experimento 8, realizado com concentração inicial menor ($21,3 \text{ mg L}^{-1}$), a concentração de AMZ ficou abaixo do limite de detecção analítico ($\sim 0,1 \text{ mg L}^{-1}$) (0,426 g degradados). Os experimentos foram realizados no mesmo período do dia (experimento 3, 10h15-12h15; experimento 8, 10h12-12h12).

Figura 5.35 - Resultados de [AMZ] em função do tempo. Experimento 3 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 86,7 \text{ mg L}^{-1}$; 7 tubos) e experimento 8 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 21,3 \text{ mg L}^{-1}$; 7 tubos).

No experimento 3, o pH apresentou leve queda e no Experimento 8, inicialmente diminuiu, mas aproximadamente no instante em que houve a degradação total (50 minutos), ocorreu seu aumento até cerca de $\text{pH}=6$. Tal comportamento pode ser devido aos subprodutos formados depois da degradação total da AMZ, já que não houve mineralização significativa, pois o TOC não variou apreciavelmente (Figura 5.19).

A concentração de oxigênio dissolvido no experimento 8 decresceu até o momento em que se atingiu a degradação completa e a partir deste instante os valores foram constantes, o que mostra que houve participação do oxigênio efetivamente nas reações. O comportamento da temperatura foi praticamente o mesmo nos experimentos. As condições climáticas foram similares com irradiâncias totais próximas, assim, a degradação da AMZ acontece em condições quase idênticas diferindo apenas na concentração inicial. Pode-se concluir que devido ao número de tubos elevado ocorreu degradação total em concentração inicial menor no experimento 8 (0,426 g), e no experimento 3 com concentração inicial maior houve maior quantidade de AMZ degradada.

Figura 5.36 - Resultados de temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD), pH, TOC, TC, IC, irradiância UV, energia UV acumulada e [AMZ] em função do tempo para os experimentos 3 e 8.

A Figura 5.19 mostra ainda que nesses experimentos a energia UV acumulada total foi praticamente a mesma ($\sim 60 \text{ kJ m}^{-2}$), e consequentemente as quantidades totais de energia acumulada por unidade de volume durante 120 minutos de tratamento foram muito próximas (experimento 3, $129,5 \text{ kJ L}^{-1}$;

experimento 8, $125,9 \text{ kJ L}^{-1}$). Os valores da taxa de remoção de AMZ por energia acumulada para os experimentos 3 e 8 foram respectivamente $0,104 \text{ mg kJ}^{-1}$ e $0,184 \text{ mg kJ}^{-1}$ (Figura 5.20). Estes valores fornecem uma comparação mais cuidadosa já que as concentrações iniciais são diferentes.

Figura 5.37 - Resultados de [AMZ] em função da energia UV acumulada. Experimento 3 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 86,7 \text{ mg L}^{-1}$; 7 tubos) e experimento 8 ($[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 21,3 \text{ mg L}^{-1}$; 7 tubos).

1.17.3 Outras comparações

1.17.3.1 experimentos 4 e 12

Estes experimentos foram realizados com máxima concentração de fotocatalisador ($0,826 \text{ g L}^{-1}$) e concentrações iniciais de amicarbazona de $64,9 \text{ mg L}^{-1}$ (experimento 4) e de $77,5 \text{ mg L}^{-1}$ (experimento 12), variando também a quantidade de tubos (área de coleta de fótons). No experimento 4, realizado com 7 tubos, houve degradação de 76% do pesticida (ou $0,87 \text{ g}$ removidos ao final de 120 minutos); no experimento 12, com 3 tubos, houve degradação de 39,2% do pesticida (ou $0,61 \text{ g}$ removidos).

Figura 5.38 - Resultados de [AMZ] em função do tempo. Experimento 4 ($[\text{TiO}_2] = 0,826 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 64,9 \text{ mg L}^{-1}$; 7 tubos) e experimento 12 ($[\text{TiO}_2] = 0,826 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 77,5 \text{ mg L}^{-1}$; 3 tubos).

AQ concentração de oxigênio dissolvido apresentou o mesmo comportamento nestes experimentos (Figura 5.22); a temperatura aumentou levemente e o pH não variou muito, como ocorreu na maioria dos experimentos. O experimento 4 foi realizado entre 10h57-12h57 e o experimento 12, entre 14h07-16h07, com um perfil de irradiância bastante irregular, mas pode-se perceber que a alta concentração de fotocatalisador não correspondeu à maior degradação do pesticida. A energia UV acumulada por área no experimento 12 ($14,5 \text{ kJ m}^{-2}$) foi praticamente metade da energia do experimento 4 ($30,5 \text{ kJ m}^{-2}$) (Figura 5.23). Os resultados sugerem que com altas concentrações de fotocatalisador e de pesticida a degradação do pesticida é prejudicada, provavelmente pela adsorção competitiva de amicarbazona na superfície do catalisador; outro motivo é que a concentração elevada de catalisador torna o meio mais opaco, espalhando a radiação solar que chega aos tubos e dificultando a fotodegradação do pesticida. Mais uma vez, no experimento 4, com mais coletores utilizados, obteve-se maior degradação do pesticida ao final de 120 minutos, embora a evolução de [AMZ] em função da energia UV acumulada para esses experimentos tenham sido similares durante a maior parte dos tratamentos (Figura 5.23).

Figura 5.39 - Resultados de temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD), pH, TOC, TC, IC, irradiância UV, energia UV acumulada e [AMZ] em função do tempo para os experimentos 4 e 12.

Figura 5.40 - Resultados de [AMZ] em função da energia UV acumulada. Experimento 4 ($[\text{TiO}_2] = 0,826 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 64,9 \text{ mg L}^{-1}$; 7 tubos) e experimento 12 ($[\text{TiO}_2] = 0,826 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 77,5 \text{ mg L}^{-1}$; 3 tubos).

1.17.3.2 experimentos 7 e 9

Nestes experimentos, as concentrações iniciais de amicarbazona foram próximas, $42,4 \text{ mg L}^{-1}$ e $45,6 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente, sendo a concentração de TiO_2 a mesma, fixada em seu menor valor no planejamento ($0,174 \text{ g L}^{-1}$). No experimento 7, realizado com 3 tubos, houve degradação de 69,5% do pesticida (remoção de 0,59 g); no experimento 9, com 7 tubos, de 81% (remoção de 0,74 g). Como se pode observar na Figura 5.24, o decréscimo da concentração com o tempo para esses experimentos foi bastante similar.

Figura 5.41 - Resultados de [AMZ] em função do tempo. Experimento 7 ($[\text{TiO}_2] = 0,174 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 42,4 \text{ mg L}^{-1}$; 3 tubos) e experimento 9 ($[\text{TiO}_2] = 0,174 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 45,6 \text{ mg L}^{-1}$; 7 tubos).

Figura 5.42 - Resultados de temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD), pH, TOC, TC, IC, irradiância UV, energia UV acumulada e [AMZ] em função do tempo para os experimentos 7 e 9.

O experimento 7 foi realizado entre 10h15-12h15 e o experimento 9, entre 13h58-15h58. Pode-se observar que, mesmo com energia acumulada menor, no

experimento 9 houve maior degradação do pesticida, já que o número de tubos compensou esta diferença (Figuras 5.24 e 5.25).

Figura 5.43 - Resultados de [AMZ] em função da energia UV acumulada. Experimento 7 ($[\text{TiO}_2] = 0,174 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 42,4 \text{ mg L}^{-1}$; 3 tubos) e experimento 9 ($[\text{TiO}_2] = 0,174 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 45,6 \text{ mg L}^{-1}$; 7 tubos).

1.17.3.3 experimentos 10 e 13

Nos experimentos 10 e 13 o número de tubos foi o mesmo (5 tubos), mas as concentrações de AMZ e de TiO_2 foram diferentes. As concentrações iniciais de AMZ foram iguais a $78,1 \text{ mg L}^{-1}$ e $30,1 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente, enquanto as concentrações de TiO_2 foram iguais a $0,174 \text{ g L}^{-1}$ e $0,826 \text{ g L}^{-1}$, respectivamente (Figura 5.27). Assim, o experimento 10 foi feito com alta concentração de pesticida e baixa de catalisador e o experimento 13, com condições contrárias. No experimento 10 houve 51,7% de degradação do pesticida (total de 0,81 g de AMZ removidos ao final de 120 minutos); no experimento 13, houve 100% de degradação do pesticida (o que corresponde a 0,60 g de amicarbazona removidos).

Figura 5.44 - Resultados de [AMZ] em função do tempo. Experimento 10 ($[\text{TiO}_2] = 0,174 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 78,1 \text{ mg L}^{-1}$; 5 tubos) e experimento 13 ($[\text{TiO}_2] = 0,826 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 30,1 \text{ mg L}^{-1}$; 5 tubos).

O experimento 10 foi realizado entre 9h40-11h40 e o experimento 13, entre 10h38-12h38 e seus perfis de irradiância foram similares, tendo o experimento 13 maior energia acumulada por unidade de área do coletor (experimento 13, $70,1 \text{ kJ m}^{-2}$; experimento 10, $50,1 \text{ kJ m}^{-2}$). No experimento 13 o pesticida foi completamente degradado após 90 minutos, devido à baixa concentração inicial; no experimento 10, com concentração de amicarbazona alta, houve maior quantidade de AMZ degradada, o que sugere não ser necessária concentração de fotocatalisador muito elevada.

Figura 5.45 - Resultados de temperatura, concentração de oxigênio dissolvido (OD), pH, TOC, TC, IC, irradiância UV, energia UV acumulada e [AMZ] em função do tempo para os experimentos 10 e 13.

De acordo com a Figura 5.28, o pH praticamente não variou durante esses experimentos e percebe-se que o oxigênio dissolvido caiu mais no experimento 10; a temperatura teve também maior aumento no experimento 10, o que pode ter influído na solubilidade do gás na solução aquosa. Mesmo com área de coleta de fótons igual, houve maior energia acumulada por litro no experimento 13 (Figura 5.29).

Figura 5.46 - Resultados de [AMZ] em função da energia UV acumulada. Experimento 10 ($[\text{TiO}_2] = 0,174 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 78,1 \text{ mg L}^{-1}$; 3 tubos) e experimento 13 ($[\text{TiO}_2] = 0,826 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{AMZ}]_0 = 30,1 \text{ mg L}^{-1}$; 7 tubos).

A quantidade de massa de pesticida degradado por energia no experimento 10 foi de $0,383 \text{ mg kJ}^{-1}$ e no experimento 13 de $0,211 \text{ mg kJ}^{-1}$. Assim para este parâmetro pode-se perceber que mesmo não havendo degradação total e tendo menor energia acumulada, no experimento 10 houve maior massa de AMZ degradada por unidade de energia. Assim, pode-se conseguir maior quantidade de AMZ degradada com baixa concentração de catalisador.

1.17.4 Avaliação - conjunto de resultados

As Figuras 5.30 a 5.32 comparam os experimentos realizados com relação à quantidade total de amicarbazona removida. Já a Figura 5.33 apresenta os experimentos realizados em função da energia UV acumulada por unidade de área de coleta de fótons e também considerando o número de coletores empregados em cada experimento.

A partir da Figura 5.30 nota-se que dentre os experimentos realizados com $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ estão aqueles em que se obteve maior massa degradada de AMZ. Os experimentos 3 e 11 foram realizados com concentrações iniciais altas, em seguida vêm os experimentos nos quais se utilizaram concentrações intermediárias

de AMZ (valor nominal igual a 60 mg L^{-1}) utilizando um número decrescente de tubos (experimento 2, 9 tubos; experimento 1-1, 1-2 e 1-3, 5 tubos; e por fim o experimento 5, com 1 tubo). Para a menor concentração inicial nominal de AMZ ($25,4 \text{ mg L}^{-1}$), a quantidade de amicarbazona removida também decresce com menor número de tubos. Assim, pode-se dizer que a radiação incidente parece não ter exercido tanta influência sobre a degradação da amicarbazona como o número de tubos, já que os experimentos foram realizados sob perfis de irradiância diversos e em concentrações iniciais altas há maior degradação absoluta, independentemente do número de tubos.

Figura 5.47 - Quantidade de AMZ degradada em ordem decrescente considerando os experimentos que utilizaram $[\text{TiO}_2] = 0,5 \text{ g L}^{-1}$ (as condições de cada experimento são apresentadas no eixo x).

Para os experimentos utilizando concentração mínima de catalisador $[\text{TiO}_2] = 0,174 \text{ g L}^{-1}$ (Figura 5.31), acontece o mesmo, isto é, o experimento realizado com maior quantidade de AMZ degradada foi aquele realizado com maior concentração inicial, seguido pelo número de tubos.

Figura 5.48 - Quantidade de AMZ degradada em ordem crescente considerando os experimentos que utilizaram $[\text{TiO}_2] = 0,174 \text{ g L}^{-1}$ (as condições de cada experimento são apresentadas no eixo x).

No caso de experimentos realizados com concentração máxima de catalisador $0,826 \text{ g L}^{-1}$ (Figura 5.32), percebe-se que com menor quantidade de tubos a degradação de AMZ foi menor, devido à baixa área de coleta de fótons e também devido à maior concentração da suspensão no interior dos tubos, o que faz aumentar o espalhamento de luz.

Figura 5.49 - Quantidade de AMZ degradada em ordem decrescente considerando os experimentos que utilizaram $[\text{TiO}_2] = 0,826 \text{ g L}^{-1}$ (as condições de cada experimento são apresentadas no eixo x).

A Figura 5.33 mostra que em experimentos com menor área de coleta de fótons, como é o caso do experimento 5, em que a energia UV realmente disponível

foi igual a aproximadamente a quarta parte da energia acumulada por área. Já em experimentos realizados com maior número de tubos, a energia disponível para o tratamento aumentou, como foi o caso dos experimentos 2 e 3, por exemplo. Há também experimentos em que a área de coleta não influenciou tanto, como foi o caso dos experimentos 12 e 13. Dessa forma, os efeitos de compensação entre a radiação incidente e o número de tubos (área de coleta) ficam evidentes.

Figura 5.50 - Energia solar UV (300-385 nm) acumulada por área (kJ m⁻²) e energia total (kJ) (as condições de cada experimento são apresentadas no eixo y).

Os gráficos a seguir (Figuras 5.34 a 5.38) dão uma visão geral dos experimentos em relação às variáveis medidas. Como já foi observado, em todos os experimentos houve a degradação da AMZ, com desempenhos diferentes, mas o teor de carbono orgânico total permaneceu praticamente o mesmo do início ao fim dos experimentos.

Figura 5.51 - Resultados de [AMZ] em função do tempo para todos os experimentos.

Figura 5.52 - Resultados de TOC em função do tempo para todos os experimentos.

O pH não sofreu grandes variações, salvo no experimento 3 que apresentou maior massa de AMZ degradada. O oxigênio dissolvido (OD) diminuiu em todos os experimentos, diferentemente, dependendo das condições do experimento e da concentração inicial de OD (não controlada). O oxigênio participa como acceptor de elétrons no processo fotocatalítico, e também nas reações em cadeia, em que contribui para oxidação do pesticida via formação de radicais hidroxila; deve-se lembrar também a diminuição de sua concentração associada ao aumento de temperatura.

Figura 5.53 - Resultados de pH em função do tempo para todos os experimentos.

Figura 5.54 - Resultados de concentração de OD em função do tempo para todos os experimentos.

Figura 5.55 - Resultados de temperatura em função do tempo para todos os experimentos.

Com alta concentração de TiO_2 nos experimentos 12 e 13, usando 3 e 5 tubos, respectivamente, houve praticamente a mesma quantidade de massa degradada, mas no experimento 12 realizado com 3 tubos, a massa inicial de pesticida em 20 L foi de 1,55 g e a quantidade degradada de 0,607g (39% de degradação). Já no experimento 13, realizado com 5 tubos, a massa inicial foi de 0,60 g, sendo esta totalmente removida. Assim, quanto maior a área de coleta, maior é a quantidade degradada em qualquer quantidade de catalisador empregada.

O parâmetro A_{cm} que mede a quantidade de área de coleta de fótons necessária para degradar um quilograma de substância como foi citado (item 3.8), é bastante útil, pois através deste parâmetro considera-se a irradiância solar média determinada pelo radiômetro. Assim, pode-se comparar a degradação em cada experimento sem considerar a diferença da irradiância com as condições climáticas que é uma variável dependente e não controlada. A Figura 5.39 mostra os valores de A_{cm} .

Figura 5.56 - Parâmetro A_{cm} para os experimentos realizados.

O experimento 8 com concentração nominal de AMZ baixa (25,4 mg L⁻¹) e alta área de coleta de fótons obteve alto valor de A_{cm}, já o menor valor ocorreu no experimento 12 com concentração nominal de AMZ de 71,6 mg L⁻¹ e baixa área de coleta.

ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Para a análise estatística, os valores codificados de X_i foram recalculados considerando os valores reais das variáveis independentes que estão apresentados na Tabela 6.1. Os valores de U_0 e ΔU utilizados nesse cálculo foram apresentados no item 4.5.

A análise estatística foi feita para seis variáveis dependentes (respostas), sendo que para cada uma foi realizada a análise de variância (ANOVA), análise dos resíduos e do coeficiente de determinação, assim como da superfície de resposta e os dos efeitos das respostas. As análises foram realizadas utilizando o software Statgraphics Plus v. 5.1. O experimento 1.1 com as condições do ponto central do planejamento foi desconsiderado nas análises por apresentar resultado ligeiramente diferente em relação às outras duas repetições do ponto central.

Tabela 6.7 - Matriz Doehlert com valores recodificados das variáveis independentes e valores das respostas consideradas para análise estatística.

N° exp	Valores codificados (a)			Respostas (b)				
	tubos X_1	$[AMZ]_0$ X_2	$[TiO_2]$ X_3	Y_1 (%)	Y_2 ($m^2 kg^{-1}$)	Y_3 (%)	Y_4 ($kJ L^{-1}$)	Y_5 ($kJ L^{-1}$)
1,2	0	-0,1375	0	66,5	66,3	4,04	21,1	48,9
1.3	0	-0,115	0	69,6	40,4	2,96	17,27	40,7
2	1	-0,0025	0	83,8	54,7	5,9	10,9	30,1
3	0,5	0,6675	0	76	62,3	1,18	20,9	46,4
4	0,5	0,1225	0,816	66,3	47,5	6,3	22,7	48,2
5	-1	-0,08	0	44,5	23,1	0	90	150
6	-0,5	-0,9225	0	81,5	129,9	0,31	29,1	11,8
7	-0,5	-0,44	-0,816	69,5	54,2	0	33,6	70,9
8	0,5	-0,9675	0	100	192,2	24,4	6,4	10,9
9	0,5	-0,36	-0,816	81	60,2	4,02	16,4	32,7
10	0	0,4525	-0,816	51,7	61,8	4,6	32,7	424
11	-0,5	0,7375	0	58,6	24,7	1,95	36,8	89,1
12	-0,5	0,4375	0,816	39,2	14,0	9,35	16,6	60
13	0	-0,7475	0,816	100	114,3	12,97	14,5	27,3

^(a) Valores codificados das variáveis independentes, conforme planejamento experimental Doehlert (Figura 4.4) e recalculados considerando valores medidos (reais). X_1 : número de tubos; X_2 : concentração de AMZ inicial; X_3 : concentração de TiO_2 . ^(b) Y_1 : remoção porcentual de amicarbazona em 120 minutos de tratamento (%); Y_2 : parâmetro A_{CM} ($m^2 kg^{-1}$); Y_3 : remoção porcentual de TOC em 120 minutos de tratamento (%); Y_4 : energia necessária para degradar 30% AMZ ($kJ L^{-1}$); Y_5 : energia necessária para degradar 50% de AMZ ($kJ L^{-1}$).

1.18 VARIÁVEL DEPENDENTE Y_1 : REMOÇÃO PORCENTUAL DE AMICARBAZONA EM 120 MINUTOS DE TRATAMENTO

A Tabela 6.2 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a resposta remoção percentual de amicarbazona em 120 minutos de tratamento (Y_1 , %).

Tabela 6.8 - Análise de variância (ANOVA) para a remoção percentual de amicarbazona em 120 minutos de tratamento (Y_1 , %). Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade ($t=2,7765$). X_1 : variável codificada correspondente ao número de tubos; X_2 : variável codificada correspondente a $[AMZ]_0$ (mg L⁻¹); X_3 : variável codificada correspondente a $[TiO_2]$.

Variáveis e interações	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p	Efeito	Intervalo de confiança
X_1	1384,98	1	1384,98	12,22	0,0250	38,165	10,916
X_2	891,391	1	891,391	7,87	0,0486	-34,011	12,126
X_3	0,294014	1	0,294014	0,00	0,9618	-0,559	10,976
X_1^2	4,42435	1	4,42435	0,04	0,8530	-4,196	21,233
X_1X_2	3,93848	1	3,93848	0,03	0,8612	4,842	25,972
X_1X_3	11,5916	1	11,5916	0,10	0,7651	9,086	28,406
X_2^2	234,321	1	234,321	2,07	0,2238	33,547	23,328
X_2X_3	57,6072	1	57,6072	0,51	0,5152	-17,816	24,986
X_3^2	13,8273	1	13,8273	0,12	0,7445	-6,873	19,675
Erro Total	453,227	4	113,307				
Total Corrigido	4364,98	13					
R^2	0,8962						

O coeficiente de determinação $R^2=0,8962$ indica que o modelo ajustado (Equação 6.1) explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais em termos de resposta, considerados o erro e o domínio experimental associados.

$$Y_1 = 65,6977 + 19,0825 X_1 - 17,0054 X_2 - 0,279555 X_3 - 2,09785 X_1^2 + 2,42106 X_1 X_2 + 4,54275 X_1 X_3 + 16,7737 X_2^2 - 8,90779 X_2 X_3 - 3,43651 X_3^2$$

(6.1)

Os valores experimentais e calculados pela Equação 6.1 são comparados na Figura 6.1(a). O gráfico dos resíduos, Figura 6.1(b), mostra a diferença entre os valores experimentais e os calculados da variável dependente, em função dos

valores experimentais. Os resíduos estão aleatoriamente distribuídos com média zero em torno da linha de resíduo zero.

Figura 6.57 - (a) Comparação entre valores experimentais e calculados para a remoção porcentual de ampicarbazona em 120 minutos de tratamento (Y_1 , mg L⁻¹). (b) Distribuição de resíduos em função dos valores experimentais da resposta.

A ANOVA (Tabela 6.2) mostra o efeito significativo positivo da variável X_1 (número de tubos) ($F=12,22$; $p=0,0250$) e negativo da variável X_2 ($[AMZ]_0$) ($F=7,87$; $p=0,0486$), como mostra o diagrama de Pareto (Figura 6.2).

Figura 6.58 - Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de ampicarbazona em 120 minutos de tratamento (Y_1 , mg L⁻¹). As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo (em valor absoluto) para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade ($t=2,7765$). X_1 : variável codificada correspondente ao número de tubos. X_2 : variável codificada correspondente a $[AMZ]_0$; X_3 : variável codificada correspondente a $[TiO_2]$.

Com base na Tabela 6.2 e no diagrama de Pareto (Figura 6.2), a Tabela 6.3 apresenta a ANOVA da regressão para a resposta Y_1 .

Tabela 6.9 - Análise de variância (ANOVA) para a regressão, remoção percentual de amicarbazona em 120 minutos de tratamento (Y_2 , mg L⁻¹). Consideram-se 95% de confiança.

Variações	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	F_{tab}
Modelo	3911,75	9	434,639	3,84	3,63
Resíduo	453,227	4	113,307		
Total	4364,98	13			
Corrigido					
R^2	0,8962				

Comparando-se o valor $F_{calc}=3,84$ ao valor tabelado ($F_{4;9;0,05} = 3,63$), pode-se considerar que o ajuste é adequado.

A Figura 6.3(a) apresenta a superfície de resposta correspondente ao modelo dado pela Equação 6.1; a Figura 6.3(b) apresenta as curvas de contorno correspondentes. Observa-se que para os valores mínimo e máximo de $[AMZ]_0$ (X_2) o aumento do número de tubos (X_1) resulta em maior porcentagem de AMZ degradada (Y_1). Para a variável X_1 fixada no valor mínimo (número de tubos mínimos): o aumento da concentração de AMZ (X_2) tem como resposta a diminuição da porcentagem de AMZ degradada (Y_1); já para a variável X_1 fixada no valor máximo, o aumento da concentração inicial de AMZ (X_2) resulta em maior porcentagem de AMZ degradada e com o aumento de $[AMZ]_0$ há uma queda no valor da resposta até os valores intermediários e em seguida há um leve aumento. Tal comportamento se deve a quantidade maior de tubos utilizado e uma área de coleta de fótons maior.

(a)

Figura 6.59 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.1, que relaciona a remoção percentual de amicarbazona em 120 minutos de tratamento (Y_1 , %) com o número de tubos (variável codificada X_1) e com $[AMZ]_0$ (variável codificada X_2). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_3 = 0$ (ponto central).

Analisando-se os efeitos do número de tubos com a concentração de TiO_2 (Figura 6.4), observa-se que para qualquer valor de $[TiO_2]$ (X_3) o aumento do número de tubos (X_1) leva a um aumento praticamente linear da porcentagem de AMZ degradada (Y_1), ou seja, a quantidade degradada aumenta, de modo praticamente independente da concentração de fotocalisador utilizada.

(b)

Figura 6.60 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.1, que relaciona a remoção percentual de amicarbazona em 120 minutos de tratamento (Y_1 , %) com o número de tubos (variável codificada X_1) e com $[\text{TiO}_2]$ (variável codificada X_3). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_2 = 0$ (ponto central).

Avaliando-se a concentração de AMZ com a quantidade de TiO_2 , observa-se que o aumento da concentração inicial de AMZ (X_2) leva à diminuição da porcentagem degradada de AMZ (Y_1). Para a variável X_2 fixada no valor mínimo, a porcentagem de AMZ degradada (Y_1) é alta e aumenta com o aumento da concentração de TiO_2 , o que mostra que o aumento da quantidade de catalisador auxilia na degradação de AMZ; já para a variável X_2 fixada no valor máximo, o aumento da concentração inicial de TiO_2 (X_3) praticamente não influi na resposta, embora contribua para uma pequena diminuição desta. Assim, com maior quantidade inicial de AMZ a remoção do pesticida é menor, sendo pouco influenciada ou mesmo levemente prejudicada pelo aumento da concentração de TiO_2 .

(a)

(b)

Figura 6.61 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.1, que relaciona a remoção percentual de amicarbazona em 120 minutos de tratamento (Y_1 , %) com $[AMZ]_0$ (variável codificada X_2) e com $[TiO_2]$ (variável codificada X_3). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_1 = 0$ (ponto central).

1.19 VARIÁVEL DEPENDENTE Y_2 : A_{CM}

A Tabela 6.4 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a variação do parâmetro A_{CM} (Y_2 , $m^2 \text{ kg}^{-1}$) (Equação 3.26).

Tabela 6.10 - Análise de variância (ANOVA) para o parâmetro A_{CM} (Y_2 , $m^2 \text{ kg}^{-1}$). Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade ($t=2,7765$). X_1 : variável codificada correspondente ao número de tubos; X_2 : variável codificada correspondente a $[AMZ]_0$ (mg L^{-1}); X_3 : variável codificada correspondente a $[\text{TiO}_2]$.

Variáveis e interações	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p	Efeito	Intervalo de confiança
X_1	2421,35	1	2421,35	6,02	0,0702	50,463	20,566
X_2	6107,57	1	6107,57	15,19	0,0176	-89,026	22,845
X_3	82,5802	1	82,5802	0,21	0,6739	-9,370	20,679
X_1^2	93,4322	1	93,4322	0,23	0,6550	-19,281	40,002
X_1X_2	80,2063	1	80,2063	0,20	0,6783	-21,851	48,930
X_1X_3	101,534	1	101,534	0,25	0,6417	26,890	53,516
X_2^2	4936,46	1	4936,46	12,27	0,0248	153,979	43,950
X_2X_3	325,215	1	325,215	0,81	0,4194	-42,330	47,072
X_3^2	102,516	1	102,516	0,25	0,6402	-18,714	37,067
Erro Total	1608,68	4	402,169				
Total Corrigido	29888,9	13					
R^2	0,9462						

No caso da resposta Y_2 , o coeficiente de determinação $R^2=0,9462$ indica que o modelo ajustado (Equação 6.2) explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais em termos de resposta, considerados o erro e o domínio experimental associados.

$$Y_3 = 46,1886 + 25,2351 X_1 - 44,5129 X_2 - 4,68513 X_3 - 9,64084 X_1^2 - 10,9256 X_1 X_2 + 13,4448 X_1 X_3 + 76,9896 X_2^2 - 21,1649 X_2 X_3 - 9,35718 X_3^2$$

(6.2)

Os valores experimentais e calculados (pela Equação 6.2) da resposta Y_2 são comparados na Figura 6.6 (a). O gráfico dos resíduos, Figura 6.6(b), mostra a diferença entre os valores experimentais e os calculados da resposta, em função dos valores experimentais. Os resíduos estão aleatoriamente distribuídos com média zero em torno da linha de resíduo zero.

(a) (b)
 Figura 6.62 - (a) Comparação entre valores experimentais e calculados para o parâmetro A_{CM} (Y_2 , $m^2 kg^{-1}$). (b) Distribuição de resíduos em função dos valores experimentais da resposta.

A ANOVA (Tabela 6.4) mostra o efeito significativo positivo da variável X_2^2 ($F=12,27$; $p=0,0248$) e negativo da variável X_2 ($[AMZ]_0$) ($F=15,19$; $p=0,0176$), como mostra o diagrama de Pareto (Figura 6.7).

Figura 6.63 - Diagrama de Pareto para o parâmetro ACM (Y_2 , $m^2 kg^{-1}$). As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo (em valor absoluto) para que dado efeito seja considerado significativo.

Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade ($t=2,7765$). X_1 : variável codificada correspondente ao número de tubos X_2 : variável codificada correspondente a $[AMZ]_0$; X_3 : variável codificada correspondente a $[TiO_2]$.

A Tabela 6.5 apresenta a ANOVA da regressão para a resposta Y_2 , comprovando sua adequação ($F_{calc}=7,81$; $F_{4;9;0,05} = 3,63$).

Tabela 6.11 - Análise de variância (ANOVA) para o parâmetro A_{CM} (Y_2 , $m^2 \text{ kg}^{-1}$). Consideram-se 95% de confiança.

Variações	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	F_{tab}
Modelo	28280,2	9	3142,25	7,81	3,63
Resíduo	1608,68	4	402,169		
Total	29888,9	13			
Corrigido					
R^2	0,9462				

A Figura 6.8(a) apresenta a superfície de resposta correspondente ao modelo dado pela Equação 6.2; a Figura 6.8(b) apresenta as curvas de contorno correspondentes. Observa-se que para os valores mínimo e máximo de $[AMZ]_0$ (X_2), o parâmetro A_{CM} (Y_2) aumenta com o aumento do número de tubos, como esperado. Para a variável X_1 fixada no valor mínimo (número de tubos mínimos): o aumento da concentração inicial de AMZ (X_2) tem como efeito a diminuição da resposta (Y_2) até valores intermediários de X_2 e a partir deste ocorre aumento; já para a variável X_1 fixada no valor máximo, o efeito sobre a resposta do aumento de X_2 é o mesmo, mas os valores da resposta são maiores. Tal comportamento se deve à maior quantidade de tubos utilizado e uma área de coleta de fótons maior que interfere no parâmetro A_{CM} .

Figura 6.64 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.2, que relaciona o parâmetro A_{CM} (Y_2 , $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$) com número de tubos (variável codificada X_1) e com $[AMZ]_0$ (variável codificada X_2). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_3 = 0$ (ponto central).

A Figura 6.9 mostra que fixada $[TiO_2]$ (X_3), o aumento do número de tubos (X_1) leva a um aumento do parâmetro A_{CM} (Y_2). Para a variável X_1 fixada no valor mínimo, ocorre a diminuição da resposta Y_2 com o aumento da concentração de TiO_2 ; já para a variável X_1 fixada no valor máximo, o aumento da concentração inicial de TiO_2 (X_3) leva ao aumento do parâmetro A_{CM} tendo valores maiores em relação à resposta da condição anterior. O cálculo deste parâmetro leva em consideração o número de tubos já que este expressa a quantidade de área de coleta, mas não leva em consideração a concentração de TiO_2 , mas sua variação influi na concentração de AMZ degradada.

Figura 6.65 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.2, que relaciona o parâmetro A_{CM} (Y_2 , $m^2 kg^{-1}$) com número de tubos (variável codificada X_1) e com $[TiO_2]$ (variável codificada X_3). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_2 = 0$ (ponto central).

A Figura 6.10 mostra que o o aumento da concentração de AMZ (X_2) leva a diminuição do parâmetro A_{CM} (Y_2) até valores um pouco acima dos valores intermediários de X_2 e a partir destes ocorre um aumento na resposta. Para a variável X_2 fixada no valor mínimo, a resposta (Y_2) inicial é alta e aumenta com o aumento da concentração de TiO_2 ; já para a variável X_2 fixada no valor máximo, o aumento da concentração inicial de TiO_2 (X_3) leva a uma pequena diminuição da resposta (Y_2), sendo esta bem menor que na condição anterior.

Figura 6.66 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.2, que relaciona o parâmetro A_{CM} (Y_2 , $m^2 kg^{-1}$) com $[AMZ]_0$ (variável codificada X_2) e com $[TiO_2]$ (variável codificada X_3). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_1 = 0$ (ponto central).

1.20 VARIÁVEL DEPENDENTE Y_3 : REMOÇÃO PORCENTUAL DE TOC EM 120 MINUTOS DE TRATAMENTO

A Tabela 6.6 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a remoção percentual de TOC em 120 minutos de tratamento (Y_3 , %).

Tabela 6.12 - Análise de variância (ANOVA) para a remoção percentual de TOC em 120 minutos de tratamento (Y_3 , %). Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade ($t=2,7765$). X_1 : variável codificada correspondente ao número de tubos; X_2 : variável codificada correspondente a $[AMZ]_0$ (mg L^{-1}); X_3 : variável codificada correspondente a $[TiO_2]$.

c	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p	Efeito	Intervalo de confiança
X_1	46,4654	1	46,4654	2,46	0,1920	6,991	4,459
X_2	47,5118	1	47,5118	2,51	0,1881	-7,852	4,953
X_3	36,6728	1	36,6728	1,94	0,2361	6,244	4,483
X_1^2	0,183777	1	0,183777	0,01	0,9262	0,855	8,673
X_1X_2	157,316	1	157,316	8,32	0,0448	-30,603	10,609
X_1X_3	0,804224	1	0,804224	0,04	0,8467	2,393	11,603
X_2^2	25,047	1	25,047	1,32	0,3138	10,968	9,529
X_2X_3	3,95674	1	3,95674	0,21	0,6711	-4,669	10,206
X_3^2	7,7791	1	7,7791	0,41	0,5561	5,155	8,036
Erro Total	75,6188	4	18,9047				
Total Corrigido	558,849	13					
R^2	0,8647						

No caso da resposta Y_3 , o coeficiente de determinação $R^2=0,8647$ indica que o modelo ajustado (Equação 6.3) explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais em termos de resposta, considerados o erro e o domínio experimental associados.

$$Y_3 = 2,63826 + 3,49525 X_1 - 3,92602 X_2 + 3,12217 X_3 + 0,427559 X_1^2 - 15,3012 X_1 X_2 + 1,19657 X_1 X_3 + 5,48405 X_2^2 - 2,33453 X_2 X_3 + 2,57729 X_3^2$$

(6.3)

Os valores experimentais e calculados pela Equação 6.3, que expressa a porcentagem de TOC removido, são comparados na Figura 6.11(a). O gráfico dos resíduos, Figura 6.11(b), mostra a diferença entre os valores experimentais e os calculados da variável dependente, em função dos valores experimentais. Os resíduos estão aleatoriamente distribuídos com média zero em torno da linha de resíduo zero sendo mais concentrados em valores menores de TOC.

Figura 6.67 - (a) Comparação entre valores experimentais e calculados para a remoção porcentual de TOC em 120 minutos de tratamento (Y_3 , %). (b) Distribuição de resíduos em função dos valores experimentais da resposta.

A ANOVA (Tabela 6.6) mostra o efeito significativo negativo da interação X_1X_2 ($F=8,32$; $p=0,0448$), como mostra o diagrama de Pareto (Figura 6.12).

Figura 6.68 - Diagrama de Pareto para a remoção porcentual de TOC em 120 minutos de tratamento (Y_3 , %). As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo (em valor absoluto) para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade ($t=2,7765$) X_1 : variável codificada correspondente ao número de tubos X_2 : variável codificada correspondente a $[\text{AMZ}]_0$; X_3 : variável codificada correspondente a $[\text{TiO}_2]$.

A Tabela 6.7 apresenta a ANOVA da regressão para a resposta Y_3 . Como F_{calc} é menor que o valor tabelado ($F_{4;9;0,05} = 3,63$), porém, a regressão não é significativa. Em todo o caso, os valores não são muito diferentes, o que permite analisar as tendências da resposta.

Tabela 6.13 - Análise de variância (ANOVA) para a remoção percentual de TOC em 120 minutos de tratamento (Y_3 , %); o novo modelo considera apenas os efeitos significativos identificados na Tabela 6.9. Consideram-se 95% de confiança.

Variações	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	F_{tab}
Modelo	483,231	9	53,6923	2,84	3,63
Resíduo	75,6188	4	18,9047		
Total	558,849	13			
Corrigido					
R^2	0,8647				

A Figura 6.13(a) apresenta a superfície de resposta correspondente ao modelo dado pela Equação 6.3; a Figura 6.13(b) apresenta as curvas de contorno correspondentes. De acordo com os resultados, observa-se que a resposta aumenta com a diminuição da concentração inicial de amicarbazona, quando o número de tubos é alto. Por outro lado, quando o número de tubos é baixo, a resposta aumenta com o aumento de $[AMZ]_0$.

Figura 6.69 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.3, que relaciona a variação da remoção percentual de TOC em 120 minutos de tratamento (Y_3 , %) com número de tubos (variável codificada X_1) e com $[AMZ]_0$ (variável codificada X_2). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_3 = 0$ (ponto central).

Analisando-se os efeitos do número de tubos (X_1) e de $[TiO_2]$ (X_3), a Figura 6.14 mostra que o aumento do número de tubos (X_1) leva a um aumento linear da remoção total de TOC (Y_3), sendo esse aumento maior quando a concentração de fotocatalisador é maior. Para a variável X_1 fixada no valor mínimo ou máximo, ocorre aumento da resposta Y_3 com o aumento da concentração de TiO_2 , sendo esse efeito maior quando o número de tubos é maior.

Figura 6.70 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.4, que relaciona a remoção percentual de TOC em 120 minutos de tratamento (Y_3 , %) com número de tubos (variável codificada X_1) e com $[TiO_2]$ (variável codificada X_3). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_2 = 0$ (ponto central).

A Figura 6.15 apresenta os efeitos da concentração inicial de AMZ e da concentração de TiO_2 . Observa-se que o aumento da concentração de AMZ (X_2) leva à diminuição da resposta (Y_3) para valores altos e baixos da concentração de TiO_2 , com tendência de mínimo. As maiores remoções de TOC são observadas para concentração inicial baixa de AMZ e alta de TiO_2 .

Figura 6.71 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.3, que relaciona a remoção percentual de TOC em 120 minutos de tratamento (Y_3 , %) com [AMZ] (variável codificada X_2) e com [TiO₂] (variável codificada X_3). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_1 = 0$ (ponto central).

1.21 VARIÁVEL DEPENDENTE Y_4 : ENERGIA NECESSÁRIA PARA DEGRADAR 30% DE AMZ

A Tabela 6.8 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a resposta energia necessária para degradar 30% de AMZ (Y_4 , kJ L⁻¹).

Tabela 6.14 - Análise de variância (ANOVA) para a variação da energia necessária para degradar 30% de AMZ (Y_4 , kJ L^{-1}). Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade ($t=2,7765$). X_1 : variável codificada correspondente ao número de tubos; X_2 : variável codificada correspondente à concentração de AMZ (mg L^{-1}); X_3 : variável codificada correspondente à concentração de TiO_2 .

Variáveis e interações	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	<i>F</i>	<i>p</i>	Efeito	Intervalo de confiança
X_1	2748,85	1	2748,85	14,72	0,0185	-53,7674	14,0118
X_2	50,4835	1	50,4835	0,27	0,6305	8,09387	15,5644
X_3	193,363	1	193,363	1,04	0,3664	-14,3384	14,0885
X_1^2	916,886	1	916,886	4,91	0,0910	60,4002	27,254
X_1X_2	0,798907	1	0,798907	0,00	0,9510	2,18081	33,3366
X_1X_3	80,4113	1	80,4113	0,43	0,5475	23,9297	36,461
X_2^2	78,0449	1	78,0449	0,42	0,5531	-19,3609	29,9436
X_2X_3	247,749	1	247,749	1,33	0,3135	-36,946	32,071
X_3^2	2,45931	1	2,45931	0,01	0,9142	-2,89858	25,2539
Erro Total	746,725	4	186,681				
Total Corrigido	5385,2	13					
R^2	0,8613						

No caso da resposta Y_4 , o coeficiente de determinação $R^2=0,8613$ indica que o modelo ajustado (Equação 6.4) explica satisfatoriamente a variabilidade dos resultados experimentais em termos de resposta, considerados o erro e o domínio experimental associados.

$$Y_4 = 21,5522 - 26,8837 X_1 + 4,04694 X_2 - 7,1692 X_3 + 30,2001 X_1^2 + 1,09041 X_1 X_2 + 11,9648 X_1 X_3 - 9,68046 X_2^2 - 18,473 X_2 X_3 - 1,44929 X_3^2$$

(6.4)

Os valores experimentais e calculados, pela Equação 6.4, que expressa a quantidade de energia necessária para degradar 30% da AMZ existente inicialmente, são comparados na Figura 6.16(a). O gráfico dos resíduos, Figura 6.16(b), mostra a diferença entre os valores experimentais e os calculados da variável dependente, em função dos valores experimentais. Os resíduos estão aleatoriamente distribuídos com média zero em torno da linha de resíduo zero sendo mais concentrados em valores menores de energia.

(a)

(b)

Figura 6.72 - (a) Comparação entre valores experimentais e calculados para a variação de energia necessária para degradar 30% de AMZ (Y_4 , kJ L^{-1}). (b) Distribuição de resíduos em função dos valores experimentais da resposta.

A ANOVA (Tabela 6.8) mostra o efeito significativo negativo apenas da variável X_1 (número de tubos) ($F=14,72$; $p=0,0185$), como mostra o diagrama de Pareto (Figura 6.17). A Tabela 6.9 apresenta a ANOVA para a regressão.

Figura 6.73 - Diagrama de Pareto para a variação de energia para degradar 30% de AMZ (Y_4 , mg L^{-1}). As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo (em valor absoluto) para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade ($t=2,7765$). X_1 : variável codificada correspondente ao número de tubos X_2 : variável codificada correspondente à concentração de AMZ; X_3 : variável codificada correspondente à concentração de TiO_2 .

Tabela 6.15 - Análise de variância (ANOVA) para a variação da energia para degradar 30% de AMZ (Y_4 , kJ L^{-1}); o novo modelo considera apenas os efeitos significativos identificados na Tabela 6.11. Consideram-se 95% de confiança.

Variações	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	$F_{\text{tab}}^{(a)}$
Modelo	4638,47	9	515,386	2,76	3,63
Resíduo	746,725	4	186,681		
Total					
Corrigido	5385,2	13			
R^2	0,8613				

A Figura 6.18(a) apresenta a superfície de resposta correspondente ao modelo dado pela Equação 6.4; a Figura 6.18(b) apresenta as curvas de contorno correspondentes. Observa-se que a energia necessária para remover 30% da amizabazona existente no início do experimento, por unidade de volume de solução tratada, diminui com o aumento do número de tubos. A variação da resposta com o aumento de $[\text{AMZ}]_0$, mantido fixo o número de tubos, é menos importante. Para a variável X_1 fixada no valor mínimo (número de tubos mínimo), o aumento da concentração de AMZ (X_2) tem como resposta um pequeno aumento de Y_4 , iniciando com valores altos e havendo diminuição da resposta para valores maiores de X_2 ; já para a variável X_1 fixada no valor máximo, a resposta mostra pequeno aumento com valor com o aumento de X_2 chegando a diminuir em valores de X_2 maiores.

Analisando a resposta com o número de tubos e com a quantidade de TiO_2 (Figura 6.19) observa-se que comportando similar e a concentração de TiO_2 apresenta efeito menos importante para número de tubos alto ou baixo.

Figura 6.74 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.4, que relaciona a variação da energia para degradar 30% de AMZ (Y_4 , kJ L^{-1}) com número de tubos (variável codificada X_1) e com $[AMZ]_0$ (variável codificada X_2). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_3 = 0$ (ponto central).

Figura 6.75 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.4, que relaciona a variação da energia para degradar 30% de AMZ (Y_4 , kJ L^{-1}) com número de tubos (variável codificada X_1) e com $[\text{TiO}_2]$ (variável codificada X_3). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_2 = 0$ (ponto central).

Analisando o efeito da concentração de AMZ e da quantidade de TiO_2 , observa-se que para os valores mínimos de $[\text{TiO}_2]$ (X_3) o aumento da concentração de AMZ (X_2) leva ao aumento da resposta (Y_4). Para a variável X_2 fixada no valor mínimo, a resposta (Y_4) aumenta linearmente com a concentração de TiO_2 ; já para a variável X_2 fixada no valor máximo, o aumento da concentração inicial de TiO_2 (X_3) leva a uma queda linear da resposta.

Figura 6.76 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.4, que relaciona a variação da energia para degradar 30% de AMZ (Y_4 , kJ L^{-1}) com $[\text{AMZ}]_0$ (variável codificada X_2) e com $[\text{TiO}_2]$ (variável codificada X_3). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_1 = 0$ (ponto central).

1.22 VARIÁVEL DEPENDENTE: Y_5 ENERGIA PARA DEGRADAR 50% DE AMZ (kJ L^{-1})

A Tabela 6.10 apresenta a análise de variância (ANOVA) para a variação da energia necessária para degradar 50% de AMZ (Y_5 , kJ L^{-1}).

Tabela 6.16 - Análise de variância (ANOVA) para a variação da energia necessária para degradar 50% de AMZ (Y_5 , kJ L^{-1}). Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade ($t=2,7765$). X_1 : variável codificada correspondente ao número de tubos; X_2 : variável codificada correspondente à concentração de AMZ (mg L^{-1}); X_3 : variável codificada correspondente à concentração de TiO_2 .

Variáveis e interações	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	<i>F</i>	<i>p</i>	Efeito	Intervalo de confiança
X_1	10406,0	1	10406,0	1,27	0,3231	-104,613	92,9012
X_2	23821,9	1	23821,9	2,90	0,1636	175,821	103,195
X_3	41420,3	1	41420,3	5,05	0,0880	-209,856	93,4096
X_1^2	1393,45	1	1393,45	0,17	0,7014	74,4605	180,7
X_1X_2	1058,08	1	1058,08	0,13	0,7377	-79,3651	221,029
X_1X_3	346,964	1	346,964	0,04	0,8471	49,7073	241,744
X_2^2	248,814	1	248,814	0,03	0,8702	-34,5694	198,533
X_2X_3	41062,1	1	41062,1	5,00	0,0889	-475,644	212,637
X_3^2	11348,9	1	11348,9	1,38	0,3048	196,905	167,439
Erro Total	32825,9	4	8206,46				
Total Corrigido	145324,0	13					
R^2	0,7741						

No caso da resposta Y_5 , o coeficiente de determinação $R^2=0,7741$ indica que o modelo ajustado (Equação 6.5) explica menos adequadamente a variabilidade dos resultados experimentais em termos de resposta, considerados o erro e o domínio experimental associados.

$$Y_5 = 54,7184 - 52,3064 X_1 + 87,9103 X_2 - 104,928 X_3 + 37,2303 X_1^2 - 39,6826 X_1 X_2 + 24,8537 X_1 X_3 - 17,2847 X_2^2 - 237,822 X_2 X_3 + 98,4523 X_3^2$$

(6.5)

Os valores experimentais e calculados, pela Equação 6.5 que expressa a quantidade de energia necessária para degradar 50% da quantidade de AMZ existente inicialmente, são comparados na Figura 6.21(a). O gráfico dos resíduos, Figura 6.21(b), mostra a diferença entre os valores experimentais e os calculados da variável dependente, em função dos valores experimentais.

Figura 6.77 - (a) Comparação entre valores experimentais e calculados para a variação de energia necessária para degradar 50% de AMZ (Y_5 , kJ L⁻¹). (b) Distribuição de resíduos em função dos valores experimentais da resposta.

A ANOVA (Tabela 6.10) mostra o efeito das variáveis sendo que neste caso não houve efeitos significativos como mostra o diagrama de Pareto (Figura 6.22). A ANOVA (Tabela 6.11) indica que a regressão não foi significativa.

Figura 6.78 - Diagrama de Pareto para a variação de energia para degradar 50% de AMZ (Y_5 , mg L⁻¹). As linhas tracejadas indicam o valor normalizado mínimo (em valor absoluto) para que dado efeito seja considerado significativo. Consideram-se 95% de confiança e 4 graus de liberdade ($t=2,7765$). X_1 : variável codificada correspondente ao número de tubos X_2 : variável codificada correspondente à concentração de AMZ; X_3 : variável codificada correspondente à concentração de TiO_2 .

Tabela 6.17 - Análise de variância (ANOVA) para a variação da energia para degradar 50% de AMZ (Y_5 , kJ L⁻¹); o novo modelo considera apenas os efeitos significativos identificados na Tabela 6.13. Consideram-se 95% de confiança.

Variações	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F_{calc}	$F_{tab}^{(a)}$
Modelo	112498,0	9	12499,8	1,52	3,63
Resíduo	32825,9	4	8206,46		
Total	145324,0	13			
Corrigido					
R^2	0,7741				

A Figura 6.23(a) apresenta a superfície de resposta correspondente ao modelo dado pela Equação 6.5; a Figura 6.23(b) apresenta as curvas de contorno correspondentes. Observa-se que para baixos valores mínimos de $[AMZ]_0$ (X_2), a quantidade de energia para degradar 50% de AMZ (Y_6) tem valores baixos e varia pouco com o número de tubos; o efeito do aumento do número de tubos para $[AMZ]_0$ maior é mais importante. Para a variável X_1 fixada no valor mínimo (número de tubos mínimos), o aumento da concentração de AMZ (X_2) tem como resposta um aumento praticamente linear de Y_5 ; já para a variável X_1 fixada no valor máximo, a resposta mostra um pequeno aumento com o aumento de X_2 .

Figura 6.79 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.5, que relaciona a variação da energia para degradar 30% de AMZ (Y_5 , kJ L^{-1}) com número de tubos (variável codificada X_1) e com $[\text{AMZ}]_0$ (variável codificada X_2). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_3 = 0$ (ponto central).

Analisando o efeito do número de tubos e da concentração de TiO_2 (Figura 6.24), observa-se que para os valores mínimos de $[\text{TiO}_2]$ (X_3) o aumento do número de tubos (X_1) leva a a diminuição da resposta Y_5 iniciando esta com valores altos. Para a variável X_1 fixada no valor mínimo, a resposta Y_5 tem valor inicial alto e há diminuição da mesma com o aumento da concentração de TiO_2 ; já para a variável X_1 fixada no valor máximo, o aumento da concentração inicial de TiO_2 (X_3) leva à diminuição da resposta Y_5 tendo o mesmo comportamento que em valores mínimos de X_1 , mas com valores iniciais menores. Para a variável X_3 fixada no valor máximo, o aumento do número de tubos tem comportamento similar da resposta na condição de X_3 mínima, sendo que os valores iniciais são menores. Nota-se uma região de mínimo para essa resposta, centrada em aproximadamente $X_1=0,6$ e $X_3=0,4$.

Figura 6.80 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.5, que relaciona a variação da energia para degradar 50% de AMZ (Y_5 , kJ L⁻¹) com número de tubos (variável codificada X_1) e com [TiO₂] (variável codificada X_3). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_2 = 0$ (ponto central).

Analisando o efeito conjunto da concentração inicial de AMZ e da concentração de TiO₂, observa-se que para o valor mínimo de [TiO₂] (X_3) o aumento da concentração de AMZ (X_2) leva ao aumento praticamente linear da resposta (Y_5). Para a variável X_2 fixada no valor mínimo, a resposta (Y_5) tem valor inicial mínimo e aumenta com a concentração de TiO₂; já para a variável X_2 fixada no valor máximo, a resposta apresenta valor inicial alto e ocorre diminuição da resposta com o aumento da concentração inicial de TiO₂ (X_3). Para a variável X_3 fixada no valor máximo, o aumento do número de tubos tem comportamento inverso da resposta na condição de X_3 mínima, sendo que os valores iniciais são menores.

Figura 6.81 - (a) Superfície de resposta descrita pela Equação 6.5, que relaciona a variação da energia para degradar 50% de AMZ (Y_5 , kJ L^{-1}) com $[\text{AMZ}]_0$ (variável codificada X_2) e com $[\text{TiO}_2]$ (variável codificada X_3). (b) Curvas de contorno para a superfície do item (a). $X_1 = 0$ (ponto central).

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste trabalho foi feito o estudo da degradação do pesticida amicarbazona que foi escolhido devido ao seu uso nas plantações de cana de açúcar e por causar problemas ambientais como a poluição do solo e lençóis freáticos além da contaminação da água, fora os problemas que pode causar à saúde humana. Além disso, não há estudos deste pesticida com relação ao uso de processos oxidativos avançados utilizando luz solar e reator CPC, mas seus impactos já são sentidos.

Os resultados prévios mostram que não ocorre hidrólise nem fotólise do pesticida em experimentos com condições do ponto central do planejamento utilizando concentração nominal de 60 mg L^{-1} , 5 tubos e 500 mg L^{-1} de TiO_2 e duração de 120 minutos. Já que no experimento feito sem luz e com catalisador não houve degradação e portando não houve absorção na superfície do catalisador, e no experimento feito sem catalisador na presença de luz, não ocorre degradação o que mostra que não há fotólise.

Os resultados de degradação do pesticida indicam que este processo oxidativo avançado baseado utilizando TiO_2 como catalisador em reator CPC é efetivo para degradação de amicarbazona, permitindo sua total oxidação em dois experimentos realizados, um em aproximadamente 50 minutos utilizando concentração inicial de 25 mg L^{-1} e em outro em aproximadamente 100 minutos utilizando concentração inicial nominal de 37 mg L^{-1} de amicarbazona. Em todos os experimentos ocorre a degradação

Nos experimentos realizados não ocorre a mineralização total dos sub produtos formados, a maior quantidade de carbono orgânico total (TOC) reduzida foi de 24,4%. Assim ainda há a necessidade de estudos de toxicidade apurados para avaliar a biodegradabilidade em processos biológicos o que auxiliaria e complementaria a técnica utilizada neste trabalho.

De todas as respostas analisadas neste trabalho, a área de coleta de fótons representada pelo número de tubos se mostra a variável mais importante, pois quanto mais área de coleta existente, maior é a absorção de fótons e a exposição do efluente no reator ao sol. Altas concentrações de catalisador contribuem para o

espalhamento de fótons, sendo este fator percebido em estudos similares. Em baixas concentrações de pesticida a degradação é quase completa, mas em concentrações iniciais maiores a quantidade de amicarbazona degradada é maior porém a porcentagem degradada diminui.

Foram apresentados os modelos de radiação existentes para a correção da radiação em superfícies inclinadas e o modelo mais simples foi considerado nos cálculos pois como a radiação não é uma variável controlada e depende de condições climáticas, o modelo mais simples tem mais chance de ter menor erro de correção pois quanto mais fatores são considerados, maior é o erro da correção já que estes fatores estão indiretamente ligados a variável não controlada.

O processo fotocatalítico baseado no sistema TiO_2/UV mostrou-se efetivo para remoção de amicarbazona de matrizes aquosas, no intervalo de concentrações 20-90 mg L^{-1} . O número de tubos expostos à radiação solar permite compensar a menor quantidade de radiação incidente, já que em experimentos com condições similares, o aumento do número de tubos contribui para maior degradação. Os experimentos mostraram também que concentrações altas de TiO_2 não são necessárias para se obter maior remoção de pesticida principalmente com menor número de tubos. A concentração de oxigênio dissolvido sempre diminui, comprovando a sua participação na reação de degradação, mas deve-se levar em conta a alta concentração de substâncias dissolvidas e o aumento da temperatura que contribuem para a diminuição de oxigênio dissolvido, o que sugere a necessidade de adicionar oxidantes auxiliares ou promover a aeração (ou oxigenação) forçada do meio aquoso. A identificação do caminho da reação assim como os subprodutos gerados na degradação é importante para esclarecer, junto com o estudo de toxicidade, quais produtos são formados e se estes podem ser degradados em processos biológicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUERA A., MEZCUA M., HERNANDO D., VIAL J., FERNÁNDEZ-ALBA R., MALATO S., CACERES J., Degradation of Imidacloprid in water by photon-Fenton and TiO₂ photocatalysis at a solar pilot plant: a comparative study, *Environmental Science Technology*, v. 35, p. 4359-4366, 2001.

Arysta LifeScience do Brasil Indústria Química e Agropecuária Ltda. – Ficha de Informação de Segurança de produto químico – Dinamic (Amicarbazona). Sorocaba, 2006.

ARMAS, E. D., MONTEIRO, R. T. R., AMÂNCIO, A. V., CORREA R. M. L., GUERCIO, M. A. Uso de agrotóxicos em cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí e o risco de poluição hídrica, *Química Nova*, v.28, p. 975-982, 2005.

ARQUES A., GARCÍA-RIPOLL A., SANCHÍS R., AMAT A. M., LÓPEZ M., MIRANDA M. A., Detoxification of aqueous solutions containing the commercial pesticide metasystox by TiO₂-mediated solar photocatalysis, *Journal of Solar Engineering*, v. 129, p. 74-79, 2007.

BAHNEMANN D., Photocatalytic water treatment: solar energy applications, *Solar energy*, v. 77, p. 445-459, 2004.

CARSON, R, **Primavera Silenciosa**, Edições Melhoramentos, 1962.

CHATTERJEE D., MAHATA A. Evidence of superoxide radical formation in the photodegradation of pesticide on the dye modified TiO₂ surface using visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 165, p. 19-23, 2004.

CHIRON, S., FERNANDEZ-ALBA A., RODRIGUEZ A., GARCIA-CALVO E. Pesticide chemical oxidation: State-of-the-art. *Water Research*, v. 34, n. 2, p. 366-377, 2000.

CHIRON S., FERNANDEZ-ALBA A.R., RODRIGUEZ A. Pesticide chemical Oxidation Processes: an analytical approach, *Trends in Analytical Chemistry*, v. 16, n. 9, p. 518-527, 1997.

CROSBY, D. G., HELZ, G. R., ZEPP R. G. **Aquatic and surface photochemistry** Lewis Publishers, 1994 .

DAYAN F. E., TRINDADE, M. L. B., VELINI, E. B Amicarbazone, a New photosystem II inhibitor, *Weed Science*, 57, p. 579–583, 2009.

DUFFIE, J. A., BECKMAN, W. A. **Solar Engineering of thermal processes** Wiley-Interscience Publ. 2nd, 2006.

Embrapa <http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Arroz/ArrozTerrasAltasMatoGrosso/normas_gerais_uso_agrotoxicos.htm#l> Acesso em: 05 set. 2011.

Engineering Toolbox – Disponível em : <http://www.engineeringtoolbox.com/oxygen-solubility-water-d_841.html > Acesso em: 10 jan. 2012

ESSAM T., AMIN M. A., TAYEB, O E., MATTIASSON B., GUIEYSSE B., Solar-based detoxification of phenol and p-nitrophenol by sequential TiO₂ photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment, *Water Research*, v. 41, p. 1697-1704, 2007.

FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ P., BLANCO, J., MALATO S., DE LAS NIEVES F. J., Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis, *Water Research*, v. 37, p. 3180-3188, 2003.

FERREIRA S. L. C., SANTOS W. N. L dos., QUINTELLA C. M., NETO B. B., BOSQUE-SENDRA J. M. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry —review *Talanta*, v. 63, p.1061–1067, 2007.

GALVEZ J. B., RODRIGUEZ S. M., **Solar Detoxification** UNESCO, 2003.

GUMY D., RINCON A. G., HAJDU R., PULGARIN C. Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study, *Solar Energy*, v. 80, p. 1376-1381, 2006.

HIGARASHI M. M., JARDIM W. F., Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂ mediated by solar light, *Catalysis Today*, v. 76, p. 201-207, 2002.

JANKOWSKI, J. J., KIEBER, D. J., MOPPER K. Nitrate and Nitrite Ultraviolet Actinometers Photochemistry and Photobiology, v. 70, p. 319–328, 1999.

JANKOWSKI, J. J., KIEBER, D. J., MOPPER K., NEALE P. J., Development and Intercalibration of Ultraviolet Solar Actinometers, Photochemistry and Photobiology, v. 71, p. 431-440, 2000.

KANEKO, M., OKURA I., **Photocatalysis – Science and Technology** Springer, 2002.

KEARNEY, P. C., ROBERTS, T. **Pesticide Remediation in Soils and Water** Wiley West Sussex, 1998.

KOSMULSKI, M. The Significance of the Difference in the Point of Zero Charge Between Rutile and Anatase, Advances in Colloid and Interface Science, v. 99, p. 255-264, 2002.

LINSEBIGLER, A. L., LU, G., YATES, J. T. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, Chemical Reviews v.95, p. 735-758, 1995.

LUCCHESI, G. **Agrotóxicos – Construção da legislação** Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados, 2005 Disponível em <
http://bd.camara.gov.br/bd/bitstream/handle/bdcamara/2227/agrotoxicos_construcao_lucchese.pdf?sequence=1 > Acesso em: 05 out. 2011.

MALATO S. , BLANCO J., RICHTER C. , MALDONADO M. I. Optimization of pre-industrial solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Application to pesticide container recycling Applied Catalysis B: Environmental, v. 25, p. 31–38, 1999.

MALATO S., BLANCO J., FERNÁNDEZ ALBA A.L., AGUERA A. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Acrinathrin. Chemosphere, v. 40, p. 403 – 409, 2000.

MALATO S., BLANCO J., VIDAL A., FERNÁNDEZ P., CÁCERES J., TRINCADO P., OLIVEIRA J. C., VINCENT M., New large solar photocatalytic plant: set-up and preliminary results. Chemosphere, v. 47, p. 235-240, 2002.

MALATO S., BLANCO J., CÁCERES J., FERNÁNDEZ-ALBA A. R., AGUERA A., RODRÍGUEZ A., Photocatalytic treatment of water-soluble pesticides by photo-Fenton and TiO_2 using solar energy. *Catalysis Today*, v. 76, p. 209-220, 2002.

MIERSWA, J. C, HESPANHOL, I. **Água na Indústria – uso racional e reuso**. Oficina de Textos, São Paulo, 2005.

MINERO C., PELIZZETTI E., MALATO S., BLANCO J., Large solar plant photocatalytic water decontamination: degradation of atrazine. *Solar Energy*, v. 56, n. 5, p. 411-419, 1996.

MUSZKAT, L., BIR, L., FEIGELSON, L., Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters. *Journal of Photochemistry and Photobiology*, v. 87, p. 85-88, 1995.

NEGRISOLI, E., TOLEDO, R. E. B., ROSSI, C. V. S., VELINI, E. D., CAVENAGUI, A. L., COSTA, E. A. D. Controle de plantas daninhas pelo amicarbazone aplicado na presença de palha de cana-de-açúcar. *Planta daninha*, Viçosa-MG, v. 25, p. 603-611, 2007.

TOLEDO, R. E. B., NEGRISOLI, E., CORRÊA, M. R., CARBONARI, C. A., ROSSI, C. V. S., VELINI, E. D. Eficácia do Herbicida Amicarbazone Aplicado Sobre a Palha ou no Solo no Controle de Plantas aninhas na Cultura da Cana-de Açúcar, *Planta Daninha*, Viçosa-MG, v. 27, p. 319-326, 2009.

NETTO, J. M. A, RICHTER, C. A. **Tratamento de água – Tecnologia atualizada** Edgard Blucher. São Paulo, 1991.

OKAMOTO, K., YAMAMOTO, Y., TANAKA Y., ITAYA A. Kinetics of heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase TiO_2 . Powder. Bull. Chem. Soc. Jpn, v. 58, p. 2023-2028, 1985.

OPPENLANDER, T., **Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts**. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

PARSONS, S. A., **Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment (Edited)**, Iwa Publishing, 2005.

PELIZZETTI E., SERPONE, N. **Photocatalysis – Fundamentals and applications** Wiley Interscience, 1989.

SENTHILNATHAN J., PHILIP L. Removal of mixed pesticides from drinking water system by photodegradation using suspended and immobilized TiO_2 . Journal of Environmental Science and Health Part B, v. 44, p. 262-270, 2009.

Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Agrícola - (SINDAG) – Disponível em, <<http://www.sindag.com.br>> Acesso em: 21 jul. 2011.

TANAKA K., REDDY K. S. N., Photodegradation of phenoxyacetic acid and carbamate pesticides on TiO_2 . Applied Catalysis B: Environmental, v. 39, p. 305-310, 2002.

ZHU X., YUAN C., BAO Y., YANG J., WU Y. Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on TiO_2 particles. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 229, p. 95-105, 2005.