

**JAHN PIERRE VARGAS GARCIA**

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO PESTICIDA AMICARBAZONA EM  
MEIO AQUOSO POR PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA  
BASEADO EM OZÔNIO**

São Paulo  
2013

JAHN PIERRE VARGAS GARCIA

ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DO PESTICIDA AMICARBAZONA EM  
MEIO AQUOSO POR PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA  
BASEADO EM OZÔNIO

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

Área de concentração:  
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa  
Teixeira

São Paulo  
2013

## DEDICATORIA

Dedico este trabalho a Deus, a minha mãe à memória do meu pai.

## AGRADECIMENTOS

A Deus por me trazer a este magnífico Brasil, para me formar, ensinar, mudar, me fazer crescer, muito mais além do acadêmico, muito mais além do moral. Muito obrigado por me amar tanto e por entregar a Jesus Cristo por mim, por me perdoar, limpar e justificar.

À minha linda e maravilhosa mãe, ao seu grande e incondicional amor, ao seu esforço, aos seus ensinamentos, sua valentia, seu coração, à sua “berraquera”.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Silva Costa Teixeira pela orientação, apoio, esforço, empenho e paciência para a realização deste trabalho a quem expresso minha admiração e reconhecimento como exemplo de dedicação acadêmica.

Ao apoio financeiro através da bolsa de mestrado CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior).

Aos amigos e colegas do LSCP, Kátia Ribeiro, Meriellen Dias, Mariana Ciriaco, Paula Bruzadelle, Renata Viviane, Lidiane Andrade, Lina Palacio, Patricia Araujo, Adriana Niño, André Peixoto, Carolina Zambrana, Arlen Lastre, Mainah Obara, Bruno Ramos, Fabiana Sanches, Franklin David Rincon, Fernando Sassano, Dannielle Janainne, Alexandre Coelho, Dennis Stormkeeper, Bárbara Machado, Rodrigo Ramos, Ricardo Tusso, Maria Anita Mendes, Lucas Grosche, Celyna Karitas, Alexandre Oliveira, María Verónica Carranza Oropeza, Cintia Baptistucci, Monica Baptiste pela companhia, carinho, apoio e experiências compartilhadas.

A meus amigos de Taekwondo Diego Souto, Paula Avakian, André Rossetti, Alessandra Zola, Carlos Steque, Cínthia Cantú, Gabriel Ascânio, Jorge Araújo, Lucca Pérez, Luiz G. Mercurio, Rodrigo Tsuzuki, Simón Betancur, Victor A. Daher, Virgínia Ferreira, Mateus Medeiros. Aos meus outros amigos, Luciana Caixeta, Esdras Viggiano, Sylvia da Silveira, Carla Monadeli, Danielle Vega, Glauco Silva, Gustavo Patiño, Lina Rayo, Mónica Baptiste, Nadja Just, Olmer Solarte, Ruben Salas, Yordanka Medina por esse presente maravilhoso de amizade e tolerância; a Daniele Victoratti pelo carinho e pela companhia.

A meu grande amigo Carlos H. Mora, quem foi a ferramenta de Deus usada me trazer a o Brasil; à minha família do MET, especialmente a Miguel Hernandez e Heydis Farelo por serem meus pais espirituais, ao meu irmãos Asifa Sahr, Belkis Rodriguez, Claudia Ocampo, Denise Muzzi, Diana Maldonado, Elaine Santos, Eunice Dias, Ivan Camilo Rodriguez, José Feitosa, Katia Ribeiro, Laís Modesto, Leila Teixeira, Lescia Jatoba, Liliana Andrea Ballen, Lina Maria Varon, Mayra A. Melo, Miguel Gonçalves, Ocimar Dias, Oneida Espinosa, Paola A. Ortiz, Paulo Henrique, Paulo Riparo, Raíssa Modesto, Rosivana Moraes, Sara Mendoza, Thiago Scheider, Victor Parra, Yazmin Melo, Zelma Ferreira.

A todos que têm estado presentes nesta fase da minha vida.

*“Como o vaso, que ele fazia de barro, quebrou-se na  
mão do oleiro, tornou a fazer dele outro vaso,  
conforme o que pareceu bem aos olhos do oleiro fazer”  
Jeremias 18:4*

## RESUMO

Muitos estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais. Uma alarmante fonte de contaminação de efluentes aquosos são os pesticidas encontrados na forma de efluentes e resíduos industriais, agrícolas e domésticos, na aplicação direta para controle de pragas, na lavagem de produtos após a colheita e de maquinário na agroindústria e a lixiviação a partir de resíduos. O presente trabalho tem como objetivo avaliar a degradação do herbicida amicarbazona em solução aquosa, por oxidação por ozônio sob irradiação UV, em um reator fotoquímico tubular com escoamento anular, constituído por um tubo externo em vidro borossilicato Pyrex<sup>®</sup> (volume irradiado de 3,9 L), no interior do qual se adaptou uma lâmpada tubular germicida concêntrica (Philips, emissão em 253,7 nm). O reator é posicionado verticalmente e o líquido escoou pela região anular entre a lâmpada e a parede interna do tubo externo com fluxo descendente em contracorrente com o fluxo de gás. O reator é acoplado a um gerador de ozônio, sendo a mistura  $O_2+O_3$  admitida ao reator por meio de um difusor de gases. A concentração de ozônio na fase gasosa foi monitorada por meio de espectrofotometria UV em 254 nm usando uma célula de fluxo em um equipamento Shimadzu MultiSpec-1501. Os efeitos da concentração de alimentação de  $O_3$  concentração inicial de amicarbazona, pH (4 e 10) e potência elétrica da lâmpada (36 ou 75 W) foram estudados a partir de um projeto experimental Doehlert modificado. Os resultados indicaram degradação de amicarbazona superiores a 99% em até 20 minutos de tratamento. A análise estatística dos resultados em termos de meia vida e da taxa inicial de degradação confirmou que sendo baixa ou alta a concentração de ozônio a degradação de amicarbazona é efetiva, porém para alcançar a mineralização dos subprodutos é necessário maior consumo de ozônio. O efeito do aumento do pH sobre a remoção de amicarbazona mostrou-se mais importante para níveis baixos de  $[O_3]$  sendo nítido o efeito do aumento do pH no sentido de promover a mineralização.

Palavras-Chaves: Amicarbazona. Processos Oxidativos Avançados. Ozônio. Efluente.

## ABSTRACT

Many studies have been carried out that aim the development of new technologies able to reduce the volume and toxicity of industrial wastewaters. Pesticides are an important class of wastewater contaminants. They are found in domestic, industrial and agricultural effluents as a result of direct application to control pests, rinse water from spray equipment and pesticide containers, spills due to improper handling and disposal, agricultural runoff, etc. The main purpose of this work was to study the degradation of the herbicide amicarbazone in aqueous solution by ozonation under UV radiation, in a Pyrex<sup>®</sup> tubular photochemical reactor with annular flow and irradiated volume of 3.9 L, equipped with a tubular, concentric UV lamp (Philips, emission at 253.7 nm). The reactor is mounted vertically, and the liquid flows downwards through the gap between the lamp and the inner wall of the reactor tube in countercurrent gas-liquid flow arrangement. The reactor is coupled to an ozone generator and the mixture O<sub>2</sub>+O<sub>3</sub> is inflowed through a porous gas diffuser. Ozone concentration in the gas phase was measured at 254 nm with a Shimadzu MultiSpec-1501 spectrophotometer equipped with a quartz low cell. The effects of inlet ozone concentration, amicarbazone initial concentration, pH (4 and 10) and lamp electric power (36 or 75 W) were studied by means of a modified Doehlert experimental design. The results indicated that more than 99% of amicarbazone was degraded in 20 minutes. The statistical analysis of amicarbazone half-lives and initial degradation rates confirmed that amicarbazone degradation is effective at high or low ozone concentration, whereas higher ozone inputs are needed to achieve the mineralization of the herbicide degradation products. The effect of increasing pH on amicarbazone removal showed to be more important at low [O<sub>3</sub>] levels. Accordingly, pesticide mineralization was higher at the high pH level.

Pesticide. Amicarbazone. Advanced Oxidation Processes. Ozone. Wastewater.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de ressonância da molécula de ozônio (DEZOTTI, 2008). .....	34
Figura 2 - Sistema de geração de ozônio por descarga por efeito corona. Fonte DEZOTTI (2008). .....	38
Figura 3 - Mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso (MO = matéria orgânica; MO <sub>ox</sub> = matéria orgânica oxidada). Fonte: MAHMOUD; FREIRE (2007b).....	39
Figura 4 - Esquema do Mecanismo de Criegee com ozônio (BELTRÁN, 2004). .....	41
Figura 5 - Exemplo de um ataque eletrofílico do ozônio ao fenol MAHMOUD; FREIRE, 2007b).....	41
Figura 6 - Esquema da decomposição de pesticidas por fotólise (adaptado de BORRUWS et al., 2002). .....	47
Figura 7 - Remoção de DQO de um lixiviado biologicamente pré-tratado por POA baseados em O <sub>3</sub> , UV e H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . (WEICHHREBE, 1994; apud VOGELPOHL; KIM, 2004). .....	48
Figura 8 - Representação esquemática das reações envolvidas no processo O <sub>3</sub> /UV (adaptado de GOTTSCHALK et al., 2002; e de GLAZE et al., 1987).....	49
Figura 9 - Modelo da Teoria do Duplo Filme (adaptado de GOTTSCHALK et al., 2002).....	50
Figura 10 - Modelo da Teoria do Duplo Filme com aproximação para uma força motriz global. (adaptado de GOTTSCHALK et al., 2002).....	52
Figura 11 - Solubilidade do ozônio em meio aquoso em função do pH e da temperatura (ROTH; SULLIVAN, 1981). .....	53
Figura 12 - Diferentes regimes de transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida com reação simultânea de consumo de ozônio. Adaptado de GOTTSCHALK et al., 2002.....	55
Figura 13 - Estrutura química do herbicida amicarbazona. ....	59
Figura 14 - Reator fotoquímico anular coaxial utilizado no estudo da degradação do herbicida amicarbazona por O <sub>3</sub> /UV.....	62
Figura 15 - Diagrama do equipamento, sistema batelada. ....	63
Figura 16 - Modo “bypass” para calibração do gerador (Válvula verde aberta e válvula vermelha fechada). .....	64



- Figura 17 - Método de separação da amicarbazona (15-40% acetonitrila, B). Temperatura = 20°C. Vazão = 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Pressão = 75 kgf cm<sup>-2</sup>. Leitura em  $\lambda = 230$  nm. ....68
- Figura 18 - Representação esquemática da distribuição dos experimentos segundo o planejamento experimental Doehlert espelhado conforme a potência da lâmpada. X<sub>1</sub>: variável codificada correspondente à concentração de ozônio, [O<sub>3</sub>]; X<sub>2</sub>: variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução, C<sub>A0</sub>; X<sub>3</sub>: variável codificada correspondente ao pH; e X<sub>4</sub>: variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada. Valores das variáveis apresentados na Tabela 6. ....71
- Figura 19 - Avaliação da reprodutibilidade no ponto central para os experimentos realizados com pH 10 e potência 75 W: 1 (C<sub>A0</sub>=58,4 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=18,1 mg L<sup>-1</sup>), 29 (C<sub>A0</sub>=59,1 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=17,6 mg L<sup>-1</sup>) e 30 (C<sub>A0</sub>=58,1 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=18,2 mg L<sup>-1</sup>).....77
- Figura 20 - Avaliação da reprodutibilidade no ponto central para os experimentos realizados com pH 10 e potência 36 W: 15 (C<sub>A0</sub>=59,0 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=18,4 mg L<sup>-1</sup>), 41 (C<sub>A0</sub>=57,9 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=18,2 mg L<sup>-1</sup>) e 42 (C<sub>A0</sub>=55,0 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=18,0 mg L<sup>-1</sup>).....79
- Figura 21 - Avaliação da reprodutibilidade no ponto central para os experimentos realizados com pH 4 e potência 75 W: 8 (C<sub>A0</sub>=57,1 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=17,4 mg L<sup>-1</sup>), 31 (C<sub>A0</sub>=59,5 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=17,8 mg L<sup>-1</sup>) e 32 (C<sub>A0</sub>=59,6 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=18,5 mg L<sup>-1</sup>).....81
- Figura 22 - Avaliação da reprodutibilidade no ponto central para os experimentos realizados com pH 4 e potência 36 W: 22 (C<sub>A0</sub>=59,6 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=18,0 mg L<sup>-1</sup>), 43 (C<sub>A0</sub>=59,2 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=18,0 mg L<sup>-1</sup>) e 44 (C<sub>A0</sub>=61,7 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=18,0 mg L<sup>-1</sup>).....83
- Figura 23 - Resultados dos ensaios de fotólise da amicarbazona em meio saturado com O<sub>2</sub>. Experimentos 33 (C<sub>A0</sub>=57,3 mg L<sup>-1</sup>, pH 4, potência da lâmpada 75 W), 34 (C<sub>A0</sub>=65,2 mg L<sup>-1</sup>, pH 10, potência da lâmpada 75 W), 45 (C<sub>A0</sub>=56,6 mg L<sup>-1</sup>, pH 4, potência da lâmpada 36 W) e 46 (C<sub>A0</sub>=60,8 mg L<sup>-1</sup>, pH 10, potência da lâmpada 36 W). ....85
- Figura 24 - Resultados dos ensaios de fotólise da amicarbazona em meio anóxico na presença de argônio. Experimentos 47 (C<sub>A0</sub>=66,5 mg L<sup>-1</sup>, pH 4, potência da lâmpada 75 W), 48 (C<sub>A0</sub>=67,4 mg L<sup>-1</sup>, pH 10, potência da lâmpada 75 W), 49 (C<sub>A0</sub>=62,6 mg L<sup>-1</sup>, pH 4, potência da lâmpada 36 W) e 50 (C<sub>A0</sub>=61,5 mg L<sup>-1</sup>, pH 10, potência da lâmpada 36 W).....86
- Figura 25- Resultados dos ensaios de fotólise da amicarbazona em pH 4 e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 8, 31 e 32 (O<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>, [O<sub>3</sub>] = 17,9±0,5 mg L<sup>-1</sup>; CA0=59,8±0,4 mg L<sup>-1</sup>), 33 (O<sub>2</sub>, C<sub>A0</sub>=57,3 mg L<sup>-1</sup>) e 47 (Ar, C<sub>A0</sub>=66,5 mg L<sup>-1</sup>).....87
- Figura 26 - Resultados dos ensaios de fotólise da amicarbazona em pH 10 e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 1, 29 e 30 (O<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>,

- [O<sub>3</sub>] = 18,0±0,3 mg L<sup>-1</sup>; CA<sub>0</sub>=58,6±0,5 mg L<sup>-1</sup>), 34 (O<sub>2</sub>, C<sub>A0</sub>=65,2 mg L<sup>-1</sup>) e 48 (Ar, C<sub>A0</sub>=67,4 mg L<sup>-1</sup>). .....87
- Figura 27 - Resultados dos ensaios de fotólise da amicarbazona em pH 4 e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 22, 43 e 44 (O<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>, [O<sub>3</sub>] = 18,4±0,8 mg L<sup>-1</sup>; CA<sub>0</sub>=59,8±0,4 mg L<sup>-1</sup>), 45 (O<sub>2</sub>, C<sub>A0</sub>=56,6 mg L<sup>-1</sup>) e 49 (Ar, C<sub>A0</sub>=62,6 mg L<sup>-1</sup>). .....88
- Figura 28- Resultados dos ensaios de fotólise da amicarbazona em pH 10 e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 15, 41 e 42 (O<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>, [O<sub>3</sub>] = 18,2±0,2 mg L<sup>-1</sup>; CA<sub>0</sub>=57,3±2,1 mg L<sup>-1</sup>), 46 (O<sub>2</sub>, C<sub>A0</sub>=60,8 mg L<sup>-1</sup>) e 50 (Ar, C<sub>A0</sub>=61,5 mg L<sup>-1</sup>). .....89
- Figura 29- Resultados dos ensaios de degradação da amicarbazona por ação do ozônio na ausência de radiação UV. Experimentos 35 (C<sub>A0</sub>=59,6 mg L<sup>-1</sup>, pH 4) e 36 (C<sub>A0</sub>=58,4 mg L<sup>-1</sup>, pH 10). .....90
- Figura 30 - Resultados do experimento 35 ([O<sub>3</sub>]=17,9 mg L<sup>-1</sup>, C<sub>A0</sub>=59,6 mg L<sup>-1</sup>; COT<sub>0</sub>=31,1 mg L<sup>-1</sup>, pH 10), comparado com a média dos resultados dos experimentos 22, 43 e 44 ([O<sub>3</sub>]=18,4±0,8 mg L<sup>-1</sup>, CA<sub>0</sub>=59,8±0,4 mg L<sup>-1</sup>; COT<sub>0</sub>=31,8±0,5 mg L<sup>-1</sup>, pH 4, 36 W) e com a média dos resultados dos experimentos 8, 31 e 32 ([O<sub>3</sub>]=19,9±0,5 mg L<sup>-1</sup>, CA<sub>0</sub>=59,8±0,4 mg L<sup>-1</sup>; COT<sub>0</sub>=31,8±0,5 mg L<sup>-1</sup>, pH 4, 75 W). .....90
- Figura 31 - Resultados do experimento 36 ([O<sub>3</sub>]=17,7 mg L<sup>-1</sup>, C<sub>A0</sub>=58,4 mg L<sup>-1</sup>; COT<sub>0</sub>=30,2 mg L<sup>-1</sup>, pH 10), comparado com com a média dos resultados dos experimentos 15, 41 e 42 ([O<sub>3</sub>]=18,2±0,2 mg L<sup>-1</sup>, CA<sub>0</sub>=57,3±2,1 mg L<sup>-1</sup>; COT<sub>0</sub>=29,8±2,5 mg L<sup>-1</sup>, pH 10, 36 W) e com a média dos resultados dos experimentos 1, 29 e 30 ([O<sub>3</sub>]=18,0±0,3 mg L<sup>-1</sup>, CA<sub>0</sub>=58,6±0,5 mg L<sup>-1</sup>; COT<sub>0</sub>=31,1±0,8 mg L<sup>-1</sup>, pH 10, 75 W). .....91
- Figura 32 - Resultados dos ensaios de hidrólise da amicarbazona. Experimentos 37 (C<sub>A0</sub>=59,6 mg L<sup>-1</sup>, pH 4, O<sub>2</sub>), 38 (C<sub>A0</sub>=56,5 mg L<sup>-1</sup>, pH 10, O<sub>2</sub>), 39 (C<sub>A0</sub>=58,7 mg L<sup>-1</sup>, pH 4, Ar) e 40 (C<sub>A0</sub>=59,3 mg L<sup>-1</sup>, pH 10, Ar). .....92
- Figura 33 - Resultados de concentração de amicarbazona (C<sub>A</sub>) em função do tempo para os experimentos do planejamento Doehlert. a) Experimentos 1 a 14 (lâmpada de 75 W). b) Experimentos 15 a 28 (lâmpada de 36 W). Condições dos experimentos conforme a Figura 18 e Tabela 8. ....93
- Figura 34 - Resultados de COT em função do tempo para os experimentos do planejamento Doehlert. a) Experimentos 1 a 14 (lâmpada de 75 W). b) Experimentos 15 a 28 (lâmpada de 36 W). Condições dos experimentos conforme a Figura 18 e Tabela 8. ....93
- Figura 35 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração inicial de amicarbazona no nível superior e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 3 (C<sub>A0</sub>=79,5 mg L<sup>-1</sup>, [O<sub>3</sub>]=24,6 mg L<sup>-1</sup>, pH 10), 7 (C<sub>A0</sub>=87,6 mg L<sup>-1</sup>, [O<sub>3</sub>]=10,8 mg L<sup>-1</sup>, pH 10), 10 (C<sub>A0</sub>=87,6 mg L<sup>-1</sup>, [O<sub>3</sub>]=24,6 mg L<sup>-1</sup>, pH 4) e 14 (C<sub>A0</sub>=91,7 mg L<sup>-1</sup>, [O<sub>3</sub>]=11,6 mg L<sup>-1</sup>, pH 4). .....94

Figura 36- Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração inicial de amicarbazona no nível superior e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 17 ( $C_{A0}=82,3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=23,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 21 ( $C_{A0}=93,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,3 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 24 ( $C_{A0}=93,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=23,9 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 28 ( $C_{A0}=93,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4).....96

Figura 37 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração inicial de amicarbazona no ponto central e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 1 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 2 ( $C_{A0}=53,2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=31,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 4 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,3 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 8 ( $C_{A0}=57,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=17,4 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4), 9 ( $C_{A0}=51,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=30,9 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 11 ( $C_{A0}=57,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4). ...97

Figura 38 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração inicial de amicarbazona no ponto central e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 15 ( $C_{A0}=59,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,4 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 16 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=30,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 18 ( $C_{A0}=58,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,4 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 22 ( $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 25 ( $C_{A0}=60,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4).....98

Figura 39- Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração inicial de amicarbazona no nível inferior e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 5 ( $C_{A0}=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 6 ( $C_{A0}=23,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 12 ( $C_{A0}=22,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 13 ( $C_{A0}=25,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4).....99

Figura 40 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração inicial de amicarbazona no nível inferior e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 19 ( $C_{A0}=24,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 20 ( $C_{A0}=27,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,9 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 26 ( $C_{A0}=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 27 ( $C_{A0}=24,3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4)..... 100

Figura 41 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração de ozônio à entrada do reator no nível superior. Experimentos 2 ( $C_{A0}=53,2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=31,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 75 W), 9 ( $C_{A0}=51,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=30,9 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, 75 W) e 16 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=30,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 36 W). ..... 101

Figura 42 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração de ozônio à entrada do reator no ponto central. Experimentos 1 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 75 W), 8 ( $C_{A0}=57,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=17,4 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, 75 W), 15 ( $C_{A0}=59,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,4 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 36 W) e 22 ( $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, 36 W)..... 102

Figura 43 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração de ozônio à entrada do reator no valor intermediário inferior e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 5 ( $C_{A0}=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 7 ( $C_{A0}=87,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=10,8 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 12 ( $C_{A0}=22,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 14 ( $C_{A0}=91,7 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4).103

- Figura 44 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração de ozônio à entrada do reator no valor intermediário inferior e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 19 ( $C_{A0}=24,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 21 ( $C_{A0}=93,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,3 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 26 ( $C_{A0}=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 28 ( $C_{A0}=93,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4).104
- Figura 45 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração de ozônio à entrada do reator no valor intermediário superior e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 3 ( $C_{A0}=79,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 6 ( $C_{A0}=23,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 10 ( $C_{A0}=87,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 13 ( $C_{A0}=25,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4).105
- Figura 46- Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração de ozônio à entrada do reator no valor intermediário superior e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 17 ( $C_{A0}=82,3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=23,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 20 ( $C_{A0}=27,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,9 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 24 ( $C_{A0}=93,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=23,9 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 27 ( $C_{A0}=24,3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4).106
- Figura 47 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração de ozônio à entrada do reator no nível inferior. Experimentos 4 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,3 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 75 W), 11 ( $C_{A0}=57,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, 75 W), 18 ( $C_{A0}=58,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,4 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 36 W) e 25 ( $C_{A0}=60,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, 36 W)..... 107
- Figura 48 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com pH 10 e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 1 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), 2 ( $C_{A0}=53,2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=31,6 \text{ mg L}^{-1}$ ), 3 ( $C_{A0}=79,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ), 4 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,3 \text{ mg L}^{-1}$ ), 5 ( $C_{A0}=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ ), 6 ( $C_{A0}=23,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 7 ( $C_{A0}=87,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=10,8 \text{ mg L}^{-1}$ )..... 108
- Figura 49 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com pH 10 e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 15 ( $C_{A0}=59,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 16 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=30,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), 17 ( $C_{A0}=82,3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=23,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), 18 ( $C_{A0}=58,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 19 ( $C_{A0}=24,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ ), 20 ( $C_{A0}=27,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,9 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 21 ( $C_{A0}=93,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,3 \text{ mg L}^{-1}$ )..... 108
- Figura 50 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com pH 4 e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 8 ( $C_{A0}=57,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=17,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 9 ( $C_{A0}=51,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=30,9 \text{ mg L}^{-1}$ ), 10 ( $C_{A0}=87,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ), 11 ( $C_{A0}=57,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), 12 ( $C_{A0}=22,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), 13 ( $C_{A0}=25,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 14 ( $C_{A0}=91,7 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,6 \text{ mg L}^{-1}$ )..... 110
- Figura 51 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com pH 4 e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 22 ( $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), 24 ( $C_{A0}=93,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=23,9 \text{ mg L}^{-1}$ ), 25 ( $C_{A0}=60,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,6 \text{ mg L}^{-1}$ ), 26 ( $C_{A0}=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ ), 27 ( $C_{A0}=24,3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 28 ( $C_{A0}=93,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,1 \text{ mg L}^{-1}$ )..... 111

- Figura 52 - Diagrama de Pareto para a resposta  $Y_1$ : tempo (min) necessário para obter 50% de remoção da amicarbazona ou tempo de meia vida. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada. .... 115
- Figura 53 - Distribuição dos resíduos em função dos valores calculados da resposta  $Y_1$ : tempo (min) necessário para obter 50% de remoção da amicarbazona ou tempo de meia vida. .... 115
- Figura 54 - Superfície de resposta descrita pela eq. (65) para a resposta  $Y_1$ : tempo (min) necessário para obter 50% de remoção da amicarbazona ou tempo de meia vida. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada. .... 117
- Figura 55 - Diagrama de Pareto para a resposta  $Y_2$ : tempo (min) em que a remoção de amicarbazona é máxima. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $O_3$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada. .... 119
- Figura 56 - Distribuição dos resíduos em função dos valores calculados da resposta  $Y_2$ : tempo (min) em que a remoção de amicarbazona é máxima. .... 119
- Figura 57 - Superfície de resposta descrita pela eq. (66) para a resposta  $Y_2$ : tempo (min) em que a remoção de amicarbazona é máxima. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada. .... 121
- Figura 58 - Diagrama de Pareto para a resposta  $Y_3$ : fração remanescente do COT em relação ao valor inicial ( $COT/COT_0$ ) ao final de 90 minutos de tratamento. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada. .... 123

- Figura 59 - Distribuição dos resíduos em função dos valores calculados da resposta  $Y_3$ : fração remanescente do  $COT$  em relação ao valor inicial ( $COT/COT_0$ ) ao final de 90 minutos de tratamento. .... 123
- Figura 60 - Superfície de resposta descrita pela eq. (67) para a resposta  $Y_3$ : fração remanescente do  $COT$  em relação ao valor inicial ( $COT/COT_0$ ) ao final de 90 minutos de tratamento. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $O_3$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $CA_0$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada. .... 125
- Figura 61 - Diagrama de Pareto para a resposta  $Y_4$ : fração remanescente do  $COT$  em relação ao valor inicial ( $COT^*/COT_0$ ) no tempo em que a remoção de amicarbazona é máxima. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada. .... 127
- Figura 62 - Distribuição dos resíduos em função dos valores calculados da resposta  $Y_4$ : fração remanescente do  $COT$  em relação ao valor inicial ( $COT^*/COT_0$ ) no tempo em que a remoção de amicarbazona é máxima. .... 127
- Figura 63 - Superfície de resposta descrita pela eq. (68) para a resposta  $Y_4$ : fração remanescente do  $COT$  em relação ao valor inicial ( $COT^*/COT_0$ ) no tempo em que a remoção de amicarbazona é máxima. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada. .... 129
- Figura 64 - Diagrama de Pareto para a resposta  $Y_5$ : tempo (min) em que a formação de subprodutos de degradação é máxima. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada. .... 130
- Figura 65 - Distribuição dos resíduos em função dos valores calculados da resposta  $Y_5$ : tempo (min) em que a formação de subprodutos de degradação é máxima. .... 131
- Figura 66 - Superfície de resposta descrita pela eq. (69) para a resposta  $Y_5$ : tempo (min) em que a formação de subprodutos de degradação é máxima.

Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada. .... 132

Figura 67 - Diagrama de Pareto para a resposta  $Y_6$ : taxa inicial ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) de remoção de amicarbazona. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada. .... 134

Figura 68 - Distribuição dos resíduos em função dos valores calculados da resposta  $Y_6$ : taxa inicial ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) de remoção de amicarbazona. .... 134

Figura 69 - Superfície de resposta descrita pela eq. (70) para a resposta  $Y_6$ : taxa inicial ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) de remoção de amicarbazona. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada. .... 136

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos processos oxidativos avançados .....	33
Tabela 2 - Potencial padrão de redução de algumas espécies oxidantes.....	35
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do ozônio.....	35
Tabela 4 - Resumo dos diferentes métodos de geração de ozônio, princípios de geração e fonte de produção (adaptado de GOTTSCHALK, SAUPE e LIBRA, 2000).....	37
Tabela 5 - Domínio experimental dos valores nominais das variáveis estudadas.....	70
Tabela 6 - Projeto experimental para o estudo da degradação da amicarbazona por meio do processo <b>O<sub>3</sub>/UV</b> . Variáveis: concentração de ozônio na entrada do reator, <b>O<sub>3</sub></b> ( $X_1$ ); concentração inicial de amicarbazona na solução, $C_{A0}$ ( $X_2$ ); pH do meio reacional ( $X_3$ ); e potência elétrica da lâmpada ( $X_4$ ). São indicados os valores codificados e os valores nominais das variáveis independentes estudadas. ....	70
Tabela 7 - Domínio experimental dos valores reais das variáveis estudadas. ....	72
Tabela 8 - Experimentos realizados para o estudo da degradação da amicarbazona por meio do processo <b>O<sub>3</sub>/UV</b> em termos de valores recodificados das variáveis considerando valores reais de concentração de ozônio e amicarbazona. Variáveis: concentração de ozônio na entrada do reator, <b>O<sub>3</sub></b> ( $X_1$ ); concentração inicial de amicarbazona na solução, $C_{A0}$ ( $X_2$ ); pH do meio reacional ( $X_3$ ); e potência elétrica da lâmpada ( $X_4$ ). ....	73
Tabela 9 - Resultados da comparação entre valores reais (Tabela 8) e nominais (Tabela 6) para a concentração inicial de amicarbazona ( $C_{A0}$ ). As colunas 2, 3 e 4 referem-se aos 28 primeiros experimentos (projeto Doehlert); a coluna 5 refere-se a todos os 50 experimentos realizados. ....	74



- Tabela 10 - Resultados da comparação entre valores reais (Tabela 8) e esperados para a concentração inicial de carbono ( $COT_0$ ). As colunas 2, 3 e 4 referem-se aos 28 primeiros experimentos (projeto Doehlert); a coluna 5 refere-se a todos os 50 experimentos realizados. ....75
- Tabela 11 - Resultados da comparação entre valores reais (Tabela 8) e nominais (Tabela 6) para a concentração de ozônio à entrada do reator ( $[O_3]$ ). As colunas 2 a 6 referem-se aos 28 primeiros experimentos (projeto Doehlert); a coluna 7 refere-se a todos os 50 experimentos realizados...75
- Tabela 12 - Medidas de concentração de amicarbazona ( $C_A$ ) em função do tempo. Avaliação do erro experimental dos experimentos realizados com pH 10 e potência 75 W: 1 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), 29 ( $C_{A0}=59,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=17,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 30 ( $C_{A0}=58,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,2 \text{ mg L}^{-1}$ ). ....77
- Tabela 13 - Medidas de COT em função do tempo. Avaliação do erro experimental dos experimentos realizados com pH 10 e potência 75 W: 1 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), 29 ( $C_{A0}=59,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=17,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 30 ( $C_{A0}=58,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,2 \text{ mg L}^{-1}$ ). ....78
- Tabela 14 - Medidas de concentração de amicarbazona ( $C_A$ ) em função do tempo. Avaliação do erro experimental dos experimentos realizados com pH 10 e potência 36 W: 15 ( $C_{A0}=59,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 41 ( $C_{A0}=57,9 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,2 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 42 ( $C_{A0}=55,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). ....79
- Tabela 15 - Medidas de COT em função do tempo. Avaliação do erro experimental dos experimentos realizados com pH 10 e potência 36 W: 15 ( $C_{A0}=59,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 41 ( $C_{A0}=57,9 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,2 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 42 ( $C_{A0}=55,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ). ....80
- Tabela 16 - Medidas de concentração de amicarbazona ( $C_A$ ) em função do tempo. Avaliação do erro experimental dos experimentos realizados com pH 4 e potência 75 W: 8 ( $C_{A0}=57,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=17,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 31 ( $C_{A0}=59,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=17,8 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 32 ( $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,5 \text{ mg L}^{-1}$ ). ....81
- Tabela 17 - Medidas de COT em função do tempo. Avaliação do erro experimental dos experimentos realizados com pH 4 e potência 75 W: 8 ( $C_{A0}=57,1 \text{ mg$

L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=17,4 mg L<sup>-1</sup>), 31 (C<sub>A0</sub>=59,5 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=17,8 mg L<sup>-1</sup>) e 32 (C<sub>A0</sub>=59,6 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=18,5 mg L<sup>-1</sup>). .....82

Tabela 18 - Medidas de concentração de amicarbazona (C<sub>A</sub>) em função do tempo. Avaliação do erro experimental dos experimentos realizados com pH 4 e potência 36 W: 22 (C<sub>A0</sub>=59,6 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=18,0 mg L<sup>-1</sup>), 43 (C<sub>A0</sub>=59,2 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=18,0 mg L<sup>-1</sup>) e 44 (C<sub>A0</sub>=61,7 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=18,0 mg L<sup>-1</sup>). .....83

Tabela 19 - Medidas de COT em função do tempo. Avaliação do erro experimental dos experimentos realizados com pH 4 e potência 36 W: 22 (C<sub>A0</sub>=59,6 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=18,0 mg L<sup>-1</sup>), 43 (C<sub>A0</sub>=59,2 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=18,0 mg L<sup>-1</sup>) e 44 (C<sub>A0</sub>=61,7 mg L<sup>-1</sup> e [O<sub>3</sub>]=18,0 mg L<sup>-1</sup>). .....84

Tabela 20 - Resultados da análise das medidas de concentração de amicarbazona em função do tempo para os experimentos 1 a 7 (lâmpada de 75 W) e 15 a 21 (lâmpada de 36 W), com base em cinética do tipo lei de potência. 109

Tabela 21 - Resultados da análise das medidas de concentração de amicarbazona em função do tempo para os experimentos 8 a 14 (lâmpada de 75 W) e 22 a 28 (lâmpada de 36 W), com base em cinética do tipo lei de potência. .... 111

Tabela 22 - Valores das respostas (variáveis dependentes) para os experimentos realizados conforme o planejamento experimental Doehlert. Y<sub>1</sub>: tempo (min) necessário para obter 50% de remoção da amicarbazona ou tempo de meia vida; Y<sub>2</sub>: tempo (min) em que a remoção de amicarbazona é máxima; Y<sub>3</sub>: fração remanescente do COT em relação ao valor inicial (COT/COT<sub>0</sub>) ao final de 90 minutos de tratamento; Y<sub>4</sub>: fração remanescente do COT em relação ao valor inicial (COT\*/COT<sub>0</sub>) no tempo em que a remoção de amicarbazona é máxima; Y<sub>5</sub>: tempo (min) em que a formação de subprodutos de degradação é máxima; Y<sub>6</sub>: taxa inicial (mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) de remoção de amicarbazona. .... 113

Tabela 23 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta Y<sub>1</sub>: tempo (min) necessário para obter 50% de remoção da amicarbazona ou tempo de meia vida. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade

( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator, **03**;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada..... 114

Tabela 24 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta  $Y_2$ : tempo (min) em que a remoção de amicarbazona é máxima. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator, **03**;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada. .... 118

Tabela 25 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta  $Y_3$ : fração remanescente do COT em relação ao valor inicial ( $COT/COT_0$ ) ao final de 90 minutos de tratamento. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator, **03**;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada..... 122

Tabela 26 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta  $Y_4$ : fração remanescente do COT em relação ao valor inicial ( $COT^*/COT_0$ ) no tempo em que a remoção de amicarbazona é máxima. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator, **03**;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada. .... 126

Tabela 27 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta  $Y_5$ : tempo (min) em que a formação de subprodutos de degradação é máxima. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada

correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator, **03**;  $X_2$ :  
variável codificada correspondente à concentração inicial de  
amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao  
pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.  
..... 130

Tabela 28 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta  $Y_6$ : taxa inicial ( $\text{mg L}^{-1}$   
 $\text{min}^{-1}$ ) de remoção de amicarbazona. Consideram-se 95% de confiança e  
24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à  
concentração de ozônio na entrada do reator, **03**;  $X_2$ : variável codificada  
correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  
 $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada  
correspondente à potência elétrica da lâmpada. .... 133

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ANOVA	Análise de Variância
COT	Carbono orgânico total
COT*	Carbono orgânico total teórico calculada a partir da leitura da concentração de amicarbazona na solução aquosa por HPLC
COT <sup>sub</sup>	Carbono orgânico total correspondente aos subprodutos da degradação da amicarbazona
DDTs	Dicloro-difeniltricloroetano
DQO	Demanda química de oxigênio
ETE	Estação de tratamento de águas efluentes
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
ISC	Mecanismo de cruzamento entre sistemas
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LMR	Limite máximo de resíduos
LNR	N-(3, 4-diclorofenil)-N'-metoxi-N'-metil-ureia
MO	Matéria orgânica
MO <sub>ox</sub>	Matéria orgânica oxidada
POA	Processos oxidativos avançados
USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Radiação ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

$A_\lambda$	Absorbância	-
$A$	Área interfacial da superfície	$\text{m}^2$
$a$	Área interfacial por unidade de volume do reator	$\text{cm}^2$
$c_{O_3}$	Concentração do ozônio em 254 nm	$\text{mol L}^{-1}$
$C_{Gi}$	Concentração de equilíbrio de ozônio na fase gasosa na interface	$\text{mol L}^{-1}$
$C_G$	Concentração <i>bulk</i> de ozônio na fase gasosa	$\text{mol L}^{-1}$
$C_{Li}$	Concentração de equilíbrio de ozônio na fase gasosa na interface	$\text{mol L}^{-1}$
$C_L$	Concentração <i>bulk</i> de ozônio na fase líquida	$\text{mol L}^{-1}$
$C_L^*$	Concentração de líquido em equilíbrio na fase líquida.	$\text{mol L}^{-1}$
$C_G^*$	Concentração no gás em equilíbrio na fase líquida	$\text{mol L}^{-1}$
$C_A$	Concentração de amicarbazona na solução aquosa	$\text{mg L}^{-1}$
$D_l$	Coeficiente de difusão	-
$E$	Fator de incremento da transferência de massa ( <i>enhancement factor</i> )	-
$E^\circ$	Potencial padrão de redução	V
$g$	Constante gravitacional	$\text{M s}^{-2}$
$H$	Constante de Henry	$\text{atm (fração molar de } O_3)^{-1}$
$k_{0,95}$	Coeficiente de abrangência (valor de t-student com 95% de confiança com $\nu_{eff}$ )	-
$k_G$	Coeficiente de transferência de massa da fase gasosa	-
$k_L$	Coeficiente de transferência de massa da fase líquida	-
$K_L a$	Coeficiente volumétrico de transferência de massa	-
$k_{dif}$	Constante de difusão do radical $HO^\bullet$ em meio aquoso	$\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
$l$	Caminho óptico da célula de fluxo	cm
$N$	Fluxo de massa através do filme	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$[O_3]$	Concentração do ozônio no gás à entrada do reator	$\text{mg L}^{-1}$
$pK_a$	Constante de equilíbrio ácido-base	-

$P^w$	Potência elétrica do gerador	W
$R$	Substrato orgânico	
$s_{xi}$	Desvio-padrão experimental de cada grupo de repetições	Cf. texto
$Si$	Comportamento das bolhas quanto à coalescência	
$U_{min}$	Limite mínimo estabelecido para o planejamento experimental	Cf. texto
$U_{máx}$	Limite máximo estabelecido para o planejamento experimental	Cf. texto
$U_x$	Reprodutibilidade experimental	Cf. texto
$u_x$	Incerteza combinada	Cf. texto
$u_{xi}$	Incerteza da medição	Cf. texto
$V_L$	Volume do líquido no reator	L
$v_s$	Velocidade superficial do gás	$m\ s^{-1}$
$v_l$	Viscosidade cinemática	$m^2\ s^{-1}$
$\nu_{eff}$	Número de graus de liberdade efetivos	-
$X_i$	Variável independente do planejamento experimental	Cf. texto
$Y_i$	Variável de resposta dependente	Cf. texto
$\varepsilon$	Coefficiente de absorção molar	$L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$
$\rho_G$	Densidade do gás	$kg\ m^{-3}$
$\sigma_L$	Tensão superficial	$kg\ s^{-2}$

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....</b>	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>31</b>
2.1	OBJETIVO GERAL.....	31
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	31
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>32</b>
3.1	PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: ABORDAGEM GERAL .....	32
3.2	OZÔNIO .....	34
3.2.1	VANTAGENS DA OZONIZAÇÃO .....	36
3.2.2	PRODUÇÃO DE OZÔNIO .....	37
3.2.3	OZONIZAÇÃO.....	38
3.2.4	REAÇÃO DIRETA .....	39
3.2.4.1	REAÇÕES DE OXIDAÇÃO .....	40
3.2.4.2	REAÇÕES DE CICLO-ADIÇÃO .....	40
3.2.4.3	REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO ELETROFÍLICA .....	41
3.2.4.4	REAÇÃO NUCLEOFÍLICA .....	42
3.2.5	REAÇÃO INDIRETA.....	42
3.3	FOTÓLISE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM ULTRAVIOLETA .....	46
3.3.1	FOTODEGRADAÇÃO DIRETA DE PESTICIDAS .....	47
3.4	OZÔNIO/UV.....	47
3.5	TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	50
3.6	APLICAÇÃO DE OZÔNIO À DEGRADAÇÃO DE POLUENTES .....	55
3.7	PESTICIDAS .....	57
3.8	HERBICIDA AMICARBAZONA (BAY MKH 3586).....	58
3.9	DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS POR OZONIZAÇÃO.....	59
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>61</b>
4.1	REAGENTES.....	61
4.2	REATOR FOTOQUÍMICO TUBULAR ANULAR COM FLUXO DE OZÔNIO ASCENDENTE .....	61
4.3	CALIBRAÇÃO DO GERADOR DE OZÔNIO .....	64
4.4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	65
4.4.1	PREPARAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DA SOLUÇÃO AQUOSA.....	65



4.4.2	ESTABILIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES INICIAIS DA SOLUÇÃO .....	65
4.4.3	ESTABILIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ENTRADA DO GÁS.....	65
4.4.4	INICIAÇÃO DO EXPERIMENTO DE DEGRADAÇÃO E AMOSTRAGEM.....	66
<b>4.5</b>	<b>TÉCNICAS ANALÍTICAS .....</b>	<b>67</b>
4.5.1	CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO (COT).....	67
4.5.2	IDENTIFICAÇÃO DO PESTICIDA POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA .....	67
4.5.3	CONCENTRAÇÃO DE O <sub>3</sub> GASOSO À ENTRADA E SAÍDA DO REATOR .....	68
4.5.4	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: MATRIZ DOEHLERT .....	69
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>72</b>
<b>5.1</b>	<b>RECODIFICAÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOEHLERT .....</b>	<b>72</b>
<b>5.2</b>	<b>AVALIAÇÃO DA REPRODUTIBILIDADE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>76</b>
<b>5.3</b>	<b>AVALIAÇÃO DA FOTÓLISE EM SOLUÇÃO AQUOSA .....</b>	<b>84</b>
5.3.1	Fotólise em meio saturado com O <sub>2</sub> .....	84
5.3.2	Estudo da fotólise da amicarbazona .....	85
<b>5.4</b>	<b>AVALIAÇÃO DO EFEITO DO O<sub>3</sub> NA AUSÊNCIA DE RADIAÇÃO UV .....</b>	<b>89</b>
<b>5.5</b>	<b>ENSAIOS DE HIDRÓLISE DA AMICARBAZONA.....</b>	<b>91</b>
<b>5.6</b>	<b>ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE AMICARBAZONA EM SOLUÇÃO AQUOSA: PROJETO EXPERIMENTAL</b>	<b>92</b>
5.6.1	Experimentos realizados com concentração inicial de amicarbazona constante .....	94
5.6.1.1	Concentração inicial de amicarbazona no nível superior do planejamento experimental Doehlert $CA0 = 88,5 \pm 5,3 \text{ mg L}^{-1}$ .....	94
5.6.1.2	Concentração inicial de amicarbazona no ponto central do planejamento experimental Doehlert $CA0 = 57,5 \pm 2,6 \text{ mg L}^{-1}$ .....	96
5.6.1.3	Concentração inicial de amicarbazona no nível inferior do planejamento experimental Doehlert $CA0 = 24,7 \pm 1,6 \text{ mg L}^{-1}$ .....	99
5.6.2	Experimentos realizados com concentração de O <sub>3</sub> à entrada do reator constante .....	101
5.6.2.1	Concentração de entrada de O <sub>3</sub> no nível superior do planejamento experimental Doehlert $[O3] = 30,9 \pm 0,8 \text{ mg L}^{-1}$ .....	101
5.6.2.2	Concentração de entrada de O <sub>3</sub> no ponto central do planejamento experimental Doehlert $[O3] = 18,0 \pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ .....	102
5.6.2.3	Concentração de entrada de O <sub>3</sub> no valor intermediário inferior do planejamento experimental Doehlert $[O3] = 11,2 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$ .....	103
5.6.2.4	Concentração de entrada de O <sub>3</sub> no valor intermediário superior do planejamento experimental Doehlert $[O3] = 24,4 \pm 0,6 \text{ mg L}^{-1}$ .....	104
5.6.2.5	Concentração de entrada de O <sub>3</sub> no nível inferior do planejamento experimental Doehlert $[O3] = 4,5 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ .....	106
5.6.3	Experimentos realizados com pH constante.....	107
5.6.3.1	pH 10 (nível superior do planejamento experimental Doehlert).....	107
5.6.3.2	pH 4 (nível inferior do planejamento experimental Doehlert) .....	109
5.6.4	Análise de superfície de resposta .....	112
5.6.4.1	Variável dependente Y <sub>1</sub> : tempo (min) necessário para obter 50% de remoção da amicarbazona ou tempo de meia vida .....	114
5.6.4.2	Variável dependente Y <sub>2</sub> : tempo (min) em que a remoção de amicarbazona é máxima .....	118
5.6.4.3	Variável dependente Y <sub>3</sub> : fração remanescente do COT em relação ao valor inicial (COT/COT <sub>0</sub> ) ao final de 90 minutos de tratamento.....	122
5.6.4.4	Variável dependente Y <sub>4</sub> : fração remanescente do COT em relação ao valor inicial (COT*/COT <sub>0</sub> ) no tempo em que a remoção de amicarbazona é máxima.....	126
5.6.4.5	Variável dependente Y <sub>5</sub> : tempo (min) em que a formação de subprodutos de degradação é máxima.....	129

5.6.4.6 Variável dependente  $Y_6$ : taxa inicial ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) de remoção de amicarbazona<sup>133</sup>

<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>137</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO ESTUDO .....</b>	<b>139</b>
<b>8 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>140</b>

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Atualmente, o agravamento da poluição ambiental, e o conseqüente aparecimento de sinais de alerta global, têm promovido o surgimento de uma consciência universal sobre a necessidade de preservar a integridade do planeta. Este não é um problema para as gerações futuras, é um fato real que exige soluções imediatas e eficientes. Muitos estudos têm sido realizados com intuito de desenvolver tecnologias capazes de minimizar o volume e a toxicidade dos efluentes industriais, principalmente por conta da geração de grandes volumes de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, de forma a permitir não somente a remoção de substâncias contaminantes, mas também sua completa mineralização (GLAZE; KANG; CHAPIN, 1987; LI *et al.*, 2010a,b).

É conhecida a incapacidade ou limitação de tratamentos convencionais (físico-químicos e biológicos) de remover compostos xenobióticos, tais como produtos farmacêuticos, corantes, pesticidas, desreguladores endócrinos e produtos utilizados no cuidado pessoal etc. (BROSEUS, 2009). Esses compostos são na sua maioria tóxicos e/ou recalcitrantes frente a tratamentos convencionais e têm sido detectados em efluentes aquosos, águas superficiais e até em água potável (RIZZO, 2011). Grande parte dos compostos xenobióticos não pode ser eficazmente removida por processos biológicos convencionais, resultando em potencial risco para os sistemas aquáticos e, conseqüentemente, para a saúde humana (RIZZO, 2011).

As possíveis fontes de contaminação de recursos hídricos por pesticidas incluem efluentes e resíduos industriais, agrícolas e domésticos, a aplicação direta para controle de insetos e outras pragas, a lavagem de produtos após a colheita e de maquinário na agroindústria e a lixiviação a partir de resíduos de pesticidas (IKEHATA; EL-DIN, 2005a,b). A toxicidade dos efluentes industriais é muitas vezes relacionada com a presença de compostos recalcitrantes (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2004) embora não exclusivamente, e em alguns casos também são compostos que causam desregulação endócrina (IKEHATA; EL-DIN; SNYDER, 2008; BUCHANAN

*et al.*, 2009). Os compostos recalcitrantes ou refratários são pouco ou não são biodegradados pelos organismos normalmente presentes em sistemas biológicos de tratamento nos tempos usuais de retenção utilizados, podendo então ser lançados nos corpos aquáticos receptores apenas parcialmente degradados. O maior impedimento ao tratamento biológico de águas contaminadas por pesticidas é a baixa resistência dos microorganismos aos compostos presentes nos efluentes contaminados. Além disso, nos processos de fabricação de pesticidas o tratamento das águas residuais pode variar de instalação para instalação dependendo do princípio ativo a ser degradado (PAWLOWSKY *et al.*, 1997), sendo necessária à utilização de outros tipos de tratamento em conjunto (PIVELI; KATO, 2006).

A necessidade de degradar pesticidas surge a partir da capacidade destes de persistir em diversos meios sofrendo processos de acumulação em diferentes níveis tróficos e meios, chegando a fatores de amplificação biológica de  $1,5 \times 10^6$  (CORBI *et al.*, 2006; CORBI *et al.*, 2010). Devido ao efeito de acumulação, podem muitas vezes atingir concentrações superiores à dose letal de alguns organismos, como invertebrados e peixes, levando à ocorrência de morte. Além disso, efeitos cancerígenos e mutagênicos eventualmente podem ser observados em humanos, como resultado da bioacumulação ao longo da cadeia alimentar (ALVARES; DIAPER; PARSONS, 2001a,b).

Dessa forma, vários processos avançados de oxidação (POA) estão sendo desenvolvidos para a remoção de pesticidas de efluentes aquosos (SARITHA *et al.*, 2007; SHEMER *et al.*, 2006), como a degradação fotocatalítica (AUNGPRADIT *et al.*, 2007; KONSTANTINOU; ALBANIS, 2003; MAHALAKSHMI *et al.*, 2007), a combinação do processo foto-Fenton e oxidação biológica (MARTINS; ROSSI; QUINTA-FERREIRA, 2010; PARIENTE *et al.*, 2008).

Uma boa opção é o emprego do ozônio, que tradicionalmente é utilizado para a desinfecção, adequação, controle de odor e sabor de água potável; como uma alternativa para a degradação de poluentes recalcitrantes, a oxidação química com ozônio tem se mostrando bastante eficaz (HUBER; TERNES; VON GUNTEN, 2004; MASTEN; DAVIES, 1994; FREIRE *et al.*, 2000), inclusive para uma ampla gama de micropoluentes orgânicos em escala piloto e em escala experimental, tanto de águas

residuais como de água potável (TERNES *et al.*, 2002; HUBER *et al.*, 2004; IKEHATA; EL-DIN, 2005a,b; SNYDER, 2008; HUA; BENNETT; LETCHER, 2006). Além disso, o ozônio pode ser empregado em processos oxidativos relacionados, tais como  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2$  e  $O_3/TiO_2$ , com o fim de melhorar o desempenho dos diversos tratamentos. O ozônio é capaz de reagir com numerosa classe de compostos orgânicos, devido, principalmente, ao seu elevado potencial padrão de redução, superior ao de compostos reconhecidamente oxidantes, como  $H_2O_2$  e o próprio cloro (KUNZ *et al.*, 1999; ROBINSON *et al.*, 2001). Ozônio reage com os contaminantes orgânicos, tanto através de reação direta via molecular como por meio de reações indiretas com radicais livres (incluindo radicais hidroxila,  $HO^*$ ) produzidos pela decomposição do ozônio. O ozônio molecular reage seletivamente com ligações insaturadas, sistemas aromáticos e os grupos amino; muitos compostos orgânicos, como os organoclorados, reagem lentamente com o ozônio molecular e, sob-determinadas condições do meio como pH, alcalinidade, tipo e teor de matéria orgânica natural, o ozônio leva à formação de radicais hidroxila ( $HO^*$ ), cujo potencial padrão de redução é ainda mais elevado ( $E^0 = 2,80 \text{ V EPH}$ ) (VON GUNTEN, 2003).

Entre os herbicidas pertencentes ao grupo químico das triazolinonas o ingrediente ativo amicarbazona está entre mais recentes substâncias desenvolvidas para o controle de ervas daninhas na cultura canavieira, em concentrações que variam do limite máximo de resíduos (LMR) de 0,02 mg amicarbazona/kg de açúcar produzido (ANVISA, 2012). Devido à sua elevada solubilidade em água (4,6 g L<sup>-1</sup> a pH 4-9), baixa pressão de vapor ( $1,3 \times 10^{-6}$  Pa, a 20°C) (CAVENAGHI *et al.*, 2007) e potenciais efeitos adversos à saúde, a contaminação de águas superficiais e subterrâneas com amicarbazona poder ser reconhecida como uma questão importante para países com alto desenvolvimento de culturas canavieira e agrícolas em geral, como é o caso do Brasil.

Para o composto ativo amicarbazona não há estudos correspondentes a os efeitos pós-aplicação, descarte e lavagem de embalagens vazias, da lavagem da cana e de equipamentos, e tampouco quanto à toxicidade de seus subprodutos em efluentes aquosos, que não obstante mesmo em baixas concentrações podem vir a atuar como desreguladores endócrinos, cuja ocorrência tem sido associada a efeitos

indesejáveis e impactos toxicológicos em espécies de invertebrados e peixes (DESBROW *et al.*, 1998; SNYDER, 2008). Além disso, não são reportadas publicações quanto ao estudo de processos de tratamento e degradação de efluentes contaminados com o herbicida amicarbazona, assim como nenhum dos POA tem sido aplicado à sua degradação.

Neste contexto, este trabalho visa estudar a degradação do herbicida amicarbazona, através da ozonização associada à radiação *UV*, além do estudo do incremento da toxicidade em médio aquoso, pela geração de subprodutos de degradação. O processo estudado utiliza o ozônio gasoso difundido em meio aquoso e radiação *UV* para quebra do composto. Desenvolveu-se a metodologia analítica para acompanhamento da degradação do amicarbazona utilizando-se como ferramenta a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acompanhada de determinação de carbono orgânico total (COT). Foi empregada uma modificação do planejamento experimental baseado na matriz Doehlert para estudo da degradação do antibiótico, nos diferentes níveis de valores de pH e potência da lâmpada de *UV* empregados.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar a oxidação de pesticida amicarbazona em solução aquosa por meio dos processos avançados de oxidação (POA) baseados na oxidação por ozônio ( $O_3$ ) e  $O_3$ -UV.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar as condições para degradação do pesticida amicarbazona em termos das seguintes variáveis: concentração do oxidante ( $O_3$ ); pH; intensidade da radiação UV;  $C_{A0}$ ;

- A partir da análise estatística dos resultados, identificar as condições mais adequadas para a degradação da amicarbazona por processo oxidativo baseado em ozônio.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: ABORDAGEM GERAL

Processos avançados de oxidação (POA) têm sido considerados métodos eficientes para acelerar a oxidação não-seletiva e, portanto, a destruição de uma vasta gama de substâncias orgânicas resistentes às tecnologias convencionais de tratamento (GOGATE; PANDIT, 2004 a,b; VOGELPOHL; KIM, 2004).

Ao contrário da incapacidade dos tratamentos convencionais de degradar compostas de natureza refratária, os POA podem remover com sucesso estes compostos, assim como têm o potencial para mineralizar poluentes orgânicos formando água, dióxido de carbono e compostos inorgânicos. Infelizmente, a completa mineralização dos poluentes orgânicos pode ser muito dispendiosa devido à formação de produtos intermediários que podem ser mais refratários à oxidação que os compostos de partida (ZAPATA *et al.*, 2010; MANTZAVINOS; PSILLAKIS, 2004; RIZZO, 2011).

POA são baseados em processos que produzem, *in situ*, espécies transitórias, como os radicais hidroxila ( $HO^*$ ), capazes de oxidar a maioria dos compostos químicos encontrados em efluentes aquosos. Estes processos incluem: cavitação (ARROJO; NERIN; BENITO, 2007); oxidação fotocatalítica usando radiação ultravioleta na presença de catalisadores semicondutores (BHATKHANDE; PANGARKAR; BEENACKERS, 2002; YAWALKAR *et al.*, 2001); o processo  $H_2O_2/UV$  (PIGNATELLO; OLIVEROS; MACKAY, 2007; WILL *et al.*, 2004); processos baseados em ozônio e ozônio/UV (OPPENLÄNDER, 2003; BELTRÁN, 2004) e o reagente de Fenton, baseado na reação entre íons ferrosos e peróxido de hidrogênio (GOGATE; PANDIT, 2004a), na ausência ou presença de radiação *UV*-visível.

Os radicais hidroxila são poderosos agentes oxidantes com potencial padrão de redução de 2,80 V EPH, reagindo com a maioria das moléculas orgânicas a taxas da ordem de  $10^6$ - $10^9$  L mol<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> (OPPENLÄNDER, 2003). Além disso, os radicais se caracterizam por baixa seletividade de ataque (GOTTSCHALK *et al.*, 2002).



Os POA se caracterizam pelo fato de permitirem, em certos casos, a completa mineralização de contaminantes orgânicos (LI *et al.*, 2010), os produtos finais de degradação são geralmente dióxido de carbono, água e, dependendo da composição química do contaminante, cloretos, nitratos, sulfatos e fosfatos inorgânicos (ANIPSITAKIS, 2005); os POA também podem oxidar esses contaminantes a compostos biodegradáveis e não tóxicos (ANDREOZZI *et al.*, 1999). Este é o caso do ibuprofeno (MENDEZ-ARRIAGA *et al.*, 2009); ácidos orgânicos (REY *et al.*, 2011); ácido gálico, taninos e lignina, por ozonização (SAROJ *et al.*, 2005); do pesticida carbaril (RAJESWARI; KANMANI, 2011); do herbicida diuron (OTURAN *et al.*, 2011); compostos farmacêuticos como carbamazepina (MATTA *et al.*, 2011), e o antibiótico sulfametoxazol (XEKOUKOULOTAKIS *et al.*, 2011); triclorometano e diclorometano (JI *et al.*, 2011), entre outros.

Os POA são classificados em sistemas homogêneos e heterogêneos, podendo gerar radicais hidroxila com ou sem emprego de radiação ultravioleta (UV). A Tabela 1 apresenta uma classificação típica dos processos oxidativos avançados.

Tabela 1 - Classificação dos processos oxidativos avançados

	COM RADIAÇÃO	SEM RADIAÇÃO
<b>SISTEMA HOMOGÊNEO</b>	$H_2O_2/UV$	$H_2O_2/Fe^{2+}$ (Fenton)
	$H_2O_2/Fe^{2+}(Fe^{3+})/UV$ (Fenton foto-assistido)	$H_2O_2/Fe^{3+}$ (tipo Fenton)
	$O_3/UV$	$H_2O_2/Fe^{3+}$ - oxalato
	$H_2O_2/US^a$	$O_3/H_2O_2$
	$UV/US^a$	$O_3/HO^*$
		$Mn^{2+}/H_2C_2O_4/O_3$
<b>SISTEMA HETEROGÊNEO</b>	$TiO_2/UV$	
	$TiO_2/H_2O_2/UV$	

Adaptado de OPPENLÄNDER (2003)

<sup>a</sup> Processo de ultrassonicação (US).

Seja utilizando fotólise direta de contaminantes, fotocatalise homogênea ou heterogênea, a eficiência da degradação fotoquímica por POA é bastante promissora (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993; AGUSTINA; ANG; VAREEK, 2005; OLLER; MALATO; SANCHEZ-PEREZ, 2011; DE WITTE *et al.*, 2011), mas é fortemente influenciada pela qualidade do efluente a ser tratado, uma vez que concentrações altas de espécies sequestradoras de radicais hidroxilas, como o carbonato, bicarbonato e o íon cloreto podem reduzir a eficiência do tratamento (WU; LINDEN, 2010).

### 3.2 OZÔNIO

De acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) o ozônio ( $O_3$ ) é uma variedade alotrópica do oxigênio, possui geometria triangular, em que o átomo de oxigênio central utiliza orbitais  $sp^2$  para formar ligações  $\sigma$  com os demais átomos de oxigênio. Os orbitais  $p_z$  dos três oxigênios são utilizados para formar uma ligação  $\pi$  delocalizada, sendo que as duas ligações desta molécula são equivalentes, com ordem de ligação igual a 1,5 (LEE, 2011) e comprimento médio de ligação de 0,128 nm. É muito menos estável que o diatômico  $O_2$ , em temperatura ambiente está presente em forma de gás, instável, altamente reativo e oxidante, diamagnético, que liquefaz à temperatura de  $-112^\circ\text{C}$ , e possui ponto de congelamento de  $-251,4^\circ\text{C}$  (BLACK; VEATCH, 2010).

As propriedades químicas do ozônio dependem de sua estrutura molecular, que pode ser explicada por duas estruturas de ressonância, sendo o ozônio molecular um composto dipolar que pode reagir como agente eletrofílico (MCMURRY, 2012), como apresentado na Figura 1.

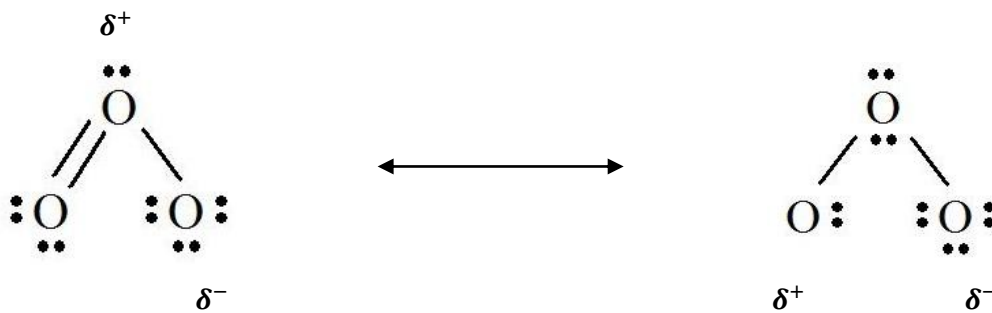


Figura 1 - Estrutura de ressonância da molécula de ozônio ( LEE, 2011).

O ozônio é um oxidante muito poderoso, como potencial padrão de redução de 2,07 V EPH, a  $25^\circ\text{C}$  e pH 7,0 (BELTRÁN, 2004; BLACK; VEATCH, 2010). Para comparação, a Tabela 2 apresenta o potencial padrão de algumas espécies oxidantes.

Tabela 2 - Potencial padrão de redução de algumas espécies oxidantes.

<b>Espécie Oxidante</b>	<b>E° EPH, Volts</b>
Flúor	3,06
$HO^{\bullet}$	2,80
O(1D)	2,42
$O_3$	2,07
$H_2O_2$	1,77
Radical hidroperóxido	1,70
Permanganato	1,67
Dióxido de cloro	1,50
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54
$O_2$	0,40

Adaptado de BELTRÁN (2004).

Uma importante característica do ozônio é sua capacidade de absorver radiação ultravioleta na faixa de 220-320 nm, o que na natureza torna-se um “escudo” da Terra (camada de ozônio), indispensável para a vida no planeta. Em 254 nm, o ozônio em fase aquosa apresenta coeficiente de absorção molar  $\epsilon=3300 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  e  $\epsilon=2950 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  em fase gasosa (GRIGGS, 1968; OPPENLÄNDER, 2003), e a absorção de radiação *UV* leva à fotodecomposição do composto (BLACK; VEATCH, 2010). Na Tabela 3 são apresentadas as principais características físico-químicas do ozônio.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do ozônio.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Massa molar	48 g mol <sup>-1</sup>
Massa específica de gás (ar 1,0)	1,66
Ponto de ebulição a 1 atm	-111,9°C
Ponto de fusão	-251°C
Pressão crítica	54,62 atm
Temperatura crítica	-12,1°C
Densidade a 1 atm e -183°C (ar 1,658)	1,71 g cm <sup>-3</sup>
Densidade crítica	436 kg m <sup>-3</sup>
Calor específico do gás a 0°C e 1 atm	0,767 kJ kg <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup>
Calor de vaporização, no ponto de ebulição	2,980 cal mol <sup>-1</sup>
Calor de formação a 1 atm e 25°C	33,880 cal mol <sup>-1</sup>
Energia livre de formação a 1 atm e 25°C	38,860 cal mol <sup>-1</sup>
Solubilidade em água, vol/vol a 0°C	0,64
Peso do líquido no ponto de ebulição	1352 kg m <sup>-3</sup>
Peso de gás a temperatura e pressão normais (0°C e 1 atm)	2,142 g L <sup>-1</sup>
Peso de gás em condições padrão (20°C e 1 atm)	1,996 g L <sup>-1</sup>

Adaptado de BELTRÁN (2004) e BLACK; VEATCH (2010).

### 3.2.1 VANTAGENS DA OZONIZAÇÃO

Ao contrário da fotocatalise, a ozonização, devido à sua capacidade de destruição seletiva de compostos orgânicos recalcitrantes, é usualmente empregada como uma etapa de pré-tratamento ao tratamento biológico, sendo assim eficiente para águas residuais altamente contaminadas ou concentradas (AGUSTINA *et al.*, 2005; AUGUGLIARO *et al.*, 2006). A ozonização não envolve a formação de subprodutos sólidos (lodos presente em tratamentos biológicos ou em processos Fenton e foto-Fenton); também não há transferência de fase dos poluentes (como a adsorção em carvão ativado) e, no caso de obter-se mineralização total, os produtos finais da reação são  $CO_2$  e  $H_2O$  e ácidos inorgânicos dos heteroátomos distintos do oxigênio existentes na molécula dos contaminantes orgânicos.

Também de forma vantajosa a ozonização tem sido tradicionalmente empregada no tratamento da água potável para remoção de odor e sabor, controle e desinfecção, bem como, em alguns casos, para desinfecção de águas residuais (BALCIOGLU *et al.*, 2003). Portanto, não é surpreendente que vários estudos venham sendo realizados em estações de tratamento de água potável (CAMEL; BERMOND, 1998; HUA *et al.*, 2006; JASIM *et al.*, 2006; VIENO *et al.*, 2007) e estações de tratamento de águas residuais (ETE) (TERNES *et al.*, 2002; HUBER *et al.*, 2005; BALCIOGLU *et al.*, 2006; NAKADA *et al.*, 2007).

Destaca-se também o uso combinado do ozônio com radiação  $UV$ ,  $H_2O_2$ , ultrassom, espécies iônicas etc. (BALCIOGLU *et al.*, 2006; ARSLAN; BALCIOGLU; TUHKANEN, 2000; SKOUMAL *et al.*, 2006; IRMAK; ERBATUR; AKGERMAN, 2005; FRIMMEL; ZWIENER; KLEISER, 2000). A mudança do pH costuma ser o método mais simples para obter a geração de radicais hidroxila a partir do ozônio (BELTRÁN, 2004).

### 3.2.2 PRODUÇÃO DE OZÔNIO

Devido a sua instabilidade, o ozônio deve ser gerado *in situ* para uso imediato, a partir de oxigênio puro, ar, água pura ou soluções aquosas, por meio de diferentes tipos de tecnologias. Na Tabela 4 são apresentados os diferentes métodos para a geração de ozônio.

Tabela 4 - Resumo dos diferentes métodos de geração de ozônio, princípios de geração e fonte de produção (adaptado de GOTTSCHALK, SAUPE e LIBRA, 2000).

<b>Método de geração</b>	<b>Princípio de geração</b>	<b>Fonte de produção</b>
Elétrico	Descarga por efeito corona	ar e $O_2$
Eletroquímico	Eletrólise do ácido perclórico ( $HClO_4$ )	Solução aquosa
Fotoquímico	radiação $UV$	ar, $O_2$ e água
Radiação química	Raios-X, raios- $\gamma$	Água
Térmico	Ionização de arco de luz	Água

Os dois primeiros métodos são considerados os mais eficientes (BALAKRISHNAN, ARUNAGIRI; RAO, 2002), tipicamente utilizados em experimentos de laboratório ou em escala comercial (GOTTSCHALK *et al.*, 2000). Por sua vez, o método de geração por efeito corona é o mais difundido, ocorrendo conforme as eq. (1):



Nos geradores de descarga por efeito corona, a fonte de alimentação (ar ou oxigênio), determina as concentrações de ozônio na fase gasosa. Correntes com altas concentrações de oxigênio possibilitam maior concentração de ozônio à saída do gerador. Um esquema do sistema de geração de ozônio por descarga elétrica está representado na Figura 2.

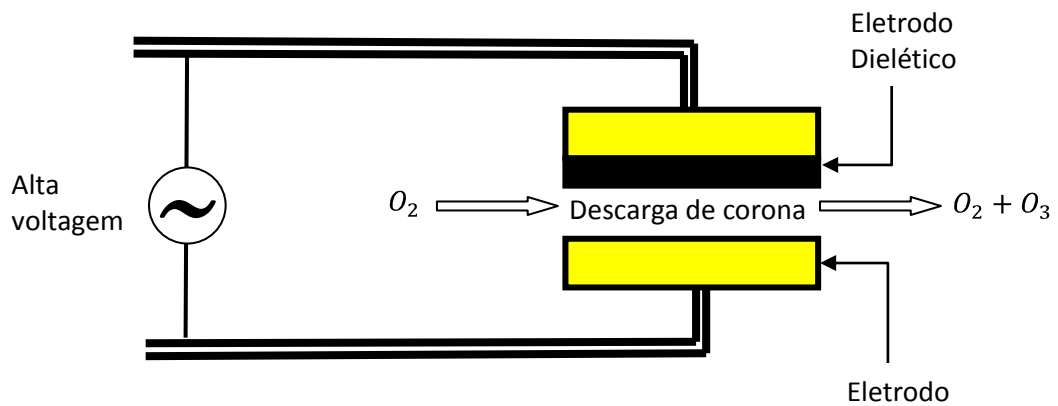


Figura 2 - Sistema de geração de ozônio por descarga por efeito corona. Adaptado de DEZOTTI (2008).

### 3.2.3 OZONIZAÇÃO

A partir do descobrimento do ozônio e de seu uso potencial como agente oxidante e desinfetante; múltiplas aplicações da ozonização têm sido desenvolvidas, tais como no controle de odor, na remoção de cor, turbidez e sabor da água; na remoção de carbono orgânico total (COT) (CAMEL; BERMOND, 1998); no auxílio do processo de coagulação/floculação (WHITE; BLACK; VEATCH, 2010; NARKIS; SCHNEIDERROTEL, 1980; CAMEL; BERMOND, 1998); na oxidação de compostos orgânicos recalcitrantes e micropoluentes (CAMEL; BERMOND, 1998); para aumento da biodegradabilidade de compostos orgânicos; na redução de excesso de lodo biológico (VAN LEEUWEN *et al.*, 2009; KAMIYA; HIROTSUJI, 1998); na oxidação de metais reduzidos; na desinfecção e inativação de vírus e bactérias como *Escherichia coli*, *Giardia lamblia*, *Cryptosporidium oocysts*, entre outros (COLLIGNON *et al.*, 1994; CONTRERAS; OLLIS; ESPLUGAS, 2003).

Na ozonização a oxidação de compostos orgânicos e inorgânicos pode ser feita principalmente por dois mecanismos de oxidação: (i) via direta ou ataque eletrofílico, em que  $O_3$  pode reagir diretamente com o poluente; e (ii) via indireta através da formação de radicais hidroxila ( $HO^\bullet$ ) gerados da decomposição do  $O_3$ ; um terceiro tipo de reação poderia ser a adição nucleofílica, só confirmada em sistemas não aquosos (HOIGNE; BADER, 1976; ALVARES *et al.*, 2001a). MAHMOUD e FREIRE (2007b) apresentam de maneira simplificada os mecanismos de decomposição do ozônio, mostrado na Figura 3.

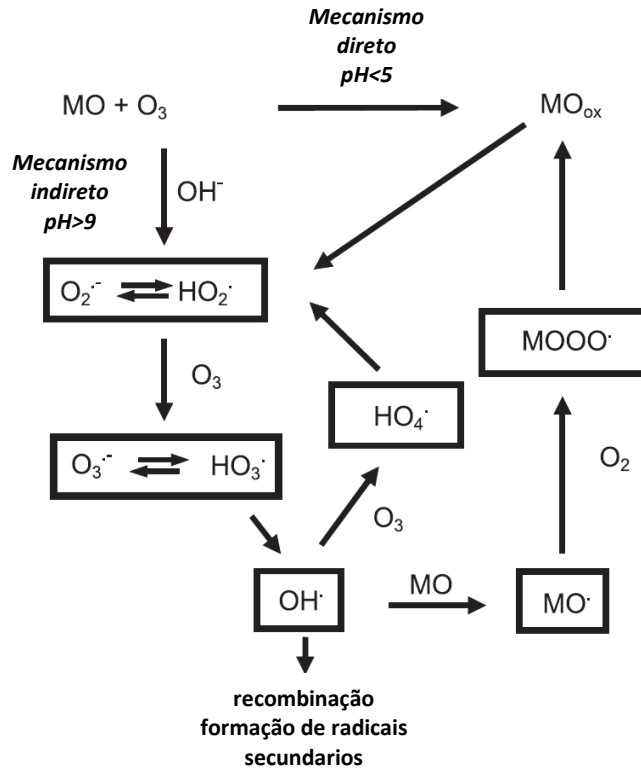


Figura 3 - Mecanismos de decomposição direta e indireta do ozônio em meio aquoso (MO = matéria orgânica; MO<sub>ox</sub> = matéria orgânica oxidada). Fonte: MAHMOUD; FREIRE (2007b).

### 3.2.4 REAÇÃO DIRETA

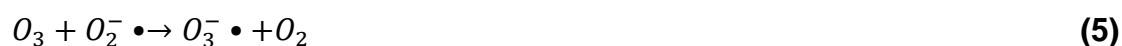
O ozônio pode reagir diretamente com um substrato orgânico,  $R$ , de forma muito seletiva, resultando na formação de ácidos carboxílicos como produtos finais que não podem ser oxidados ainda mais pelo ozônio molecular (BELTRÁN, 2004).. Essa via de ataque molecular ocorre predominantemente em meio ácido ou neutro, sendo representada por:



Devido à sua configuração eletrônica, o ozônio apresenta diferentes reações em meio aquoso. Essas reações podem ser divididas em três categorias: (i) reações de oxidação-redução, (ii) reações de ciclo-adição; e (iii) e reações de substituição eletrofílica (GLAZE *et al.*, 1987; HOIGNE; BADER, 1983). Assim, a oxidação direta de compostos orgânicos por ozônio é uma reação seletiva de segunda ordem que apresenta constantes cinéticas relativamente baixas, com valores típicos entre  $10^{-1}$  e  $10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , dependendo das espécies envolvidas (HOIGNE; BADER, 1983a).

### 3.2.4.1 REAÇÕES DE OXIDAÇÃO

Reações de oxidação são caracterizadas pela transferência de elétrons de uma espécie (reduzora) para outra (oxidante), sendo o potencial padrão de redução do ozônio relativamente alto (2,07 V EPH). Exemplos de reações explícitas de transferência de elétrons são poucos: uma delas são as reações do ozônio com o íon hidropéroxido e com o ânion-radical superóxido (BELTRÁN, 2004), que podem ser classificadas neste grupo:



As seguintes semi-reações de redução do ozônio em água são representativas:



### 3.2.4.2 REAÇÕES DE CICLO-ADIÇÃO

Na prática, pode haver diferentes tipos de reações de adição, como aquelas entre ozônio e compostos olefínicos. Tal reação segue o mecanismo de Criegee (BELTRÁN, 2004) e constitui um exemplo de uma reação de ciclo-adição. Na Figura 4 é apresentado o mecanismo de Criegee em três etapas, para o ozônio (BELTRÁN, 2004).

<sup>1</sup> DA SILVA, L. M.; JARDIM, W. F. Trends and strategies of ozone application in environmental problems. *Química Nova*, 29, 310-317, 2006.

<sup>2</sup> BELTRÁN, F. J.; *Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems*. Boca Ratón: Lewis Publishers. 2004.



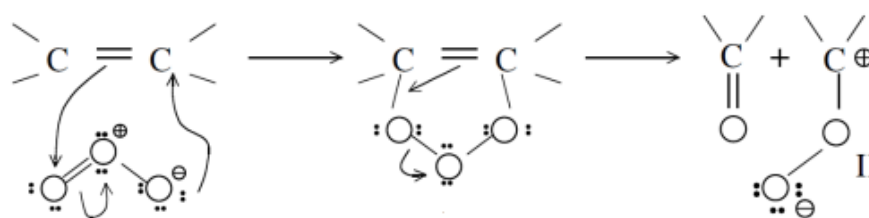


Figura 4 - Esquema do Mecanismo de Criegee com ozônio (BELTRÁN, 2004).

### 3.2.4.3 REAÇÕES DE SUBSTITUIÇÃO ELETROFÍLICA

Nessas reações, um agente eletrofílico (tal como o ozônio) ataca uma posição nucleofílica da molécula orgânica (como por exemplo, um composto aromático), resultando em substituição de uma parte da molécula (átomo, grupo funcional etc.). Como apresentado posteriormente, este tipo de reação constitui a base da ozonização de compostos aromáticos, tais como fenóis. Por exemplo, os compostos aromáticos são propensos a sofrer reações de substituição eletrofílica em vez de reações de ciclo-adição devido à estabilidade do anel aromático (BELTRÁN, 2004). Os grupos substituintes desativadores, como cloro, sofrem ozonólise mais lentamente que compostos aromáticos com grupos substituintes ativadores, como o grupo hidroxila (MAHMOUD; FREIRE, 2007b). Em geral, as formas ionizadas ou dissociadas dos compostos orgânicos reagem muito mais rapidamente com o ozônio que as formas neutras (não dissociadas). Além disso, as reações de ozonólise direta não costumam promover a oxidação completa dos compostos orgânicos até  $CO_2$  e  $H_2O$ , sendo aldeídos, cetonas, alcoóis e ácidos carboxílicos os principais produtos deste tipo de reação. A Figura 5 mostra como exemplo o ataque eletrofílico do ozônio ao fenol.

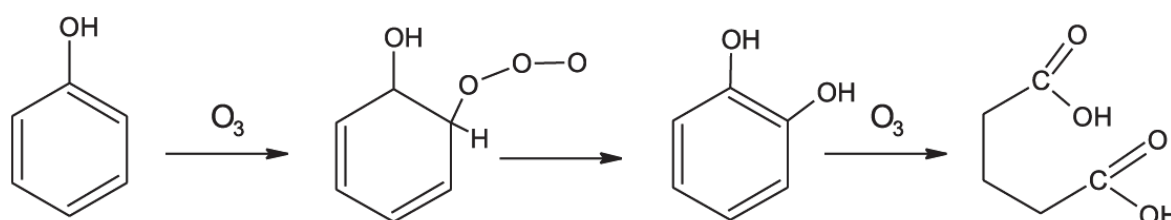


Figura 5 - Exemplo de um ataque eletrofílico do ozônio ao fenol (BELTRÁN, 2004; MAHMOUD; FREIRE, 2007b).

#### 3.2.4.4 REAÇÃO NUCLEOFÍLICA

De acordo com as estruturas de ressonância da molécula de ozônio, há uma carga negativa em um dos átomos de oxigênio terminal. Esta carga confere, pelo menos teoricamente, um caráter nucleofílico à molécula de ozônio. Deste modo, o ozônio pode reagir com moléculas contendo posições eletrofílicas (ZAIKOV; RAKOVSKY, 2009). Estas reações são do tipo adição nucleofílica, e as moléculas teoricamente com duplas (e triplas) ligações entre átomos de eletronegatividade diferentes podem estar envolvidos (BELTRÁN, 2004). No caso de ozonização, a atividade nucleofílica pode ser vista na presença de carbonila ou ligações duplas de nitrogênio e triplas de carbono. De acordo com os trabalhos de ZAIKOV e RAKOVSKY, (2009) e BELTRÁN (2004), a maior parte das informações relacionadas ao mecanismo da ozonização de compostos orgânicos por meio de reações nucleofílicas foi obtida em solventes orgânicos, e que há pouca informação sobre o assunto quando a água é o solvente.

#### 3.2.5 REAÇÃO INDIRETA

Em meio aquoso básico ( $\text{pH} > 9$ ), o principal desencadeador da decomposição do ozônio é o íon hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), sendo que a reação entre  $\text{O}_3$  e  $\text{OH}^-$  desencadeia uma série de reações radicalares que levam à formação de radicais hidroxila (MANTZAVINOS; PSILLAKIS, 2004). Tal rota de reação é bastante complexa e pode ser influenciada por uma série de fatores e pela natureza e/ou concentração das espécies químicas presentes.

O íon hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) acelera a decomposição do ozônio, ocorrendo a formação de oxidantes secundários, finalizando na formação dos radicais hidroxila, sendo estes pouco seletivos. GOTTSCHALK, SAUP; LIBRA (2002) apresentam a reação do radical hidroxila com compostos orgânicos como uma reação de segunda ordem com constantes cinéticas da ordem de  $10^8$ - $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , valores da mesma ordem de grandeza da constante de difusão do radical  $\text{HO}^\bullet$  em meio aquoso,  $k_{\text{dif}} = 7 \times 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (MAHMOUD; FREIRE, 2007b). BELTRÁN (2004) apresenta o mecanismo indireto simplificado em três etapas:

**Iniciação:**

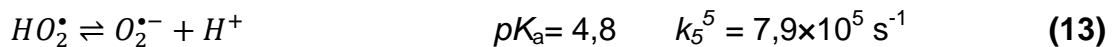
Na iniciação, o ozônio é decomposto pela reação com o íon hidróxido, levando à formação do ânion radical superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) e do radical hidroperoxila ( $HO_2^{\bullet}$ ), conforme reação dada pela eq. (9):



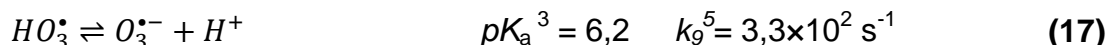
No trabalho de SILLANPAA; KURNIAWAN; LO (2011) são apresentados três diferentes mecanismos de iniciação de decomposição de  $O_3$  em meio alcalino:



O radical hidroperoxila ( $HO_2^{\bullet}$ ) apresenta equilíbrio ácido-base:

**Propagação:**

O ânion-radical ozoneto ( $O_3^{\bullet-}$ ) é formado pela reação entre o ozônio e o ânion radical superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) e se decompõe muito rapidamente para formar radical hidroxila ( $HO^{\bullet}$ ):



<sup>3</sup> GOTTSCHALK, C.; SAUPE, A.; LIBRA, J. A. Ozonation of water and waste water: a practical guide to understanding ozone and its application. 2002.

<sup>4</sup> SILLANPAA, M. E. T.; KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H. Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP). Chemosphere, 83, 1443-1460; 2011.

<sup>5</sup> BELTRÁN, F. J.; Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. Boca Ratón: Lewis Publishers. 2004.

Os radicais hidroxila ( $OH^\bullet$ ) também podem reagir com o ozônio da seguinte maneira:



Com a decomposição do radical tetróxido de hidrogênio ( $HO_4^\bullet$ ) para oxigênio molecular ( $O_2$ ) e radical hidroperoxila ( $HO_2^\bullet$ ), a reação em cadeia pode ser reativada.

No intervalo de pH entre 6 e 9, o radical hidroxila ( $HO^\bullet$ ) e o ozônio reagem entre si, formando o radical hidroperoxila ( $HO_2^\bullet$ ), menos reativo:



Substâncias que convertem radicais hidroxila ( $HO^\bullet$ ) para radicais superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) e/ou radical hidroperoxila ( $HO_2^\bullet$ ) promovem a reação em cadeia e, são chamadas de promotoras. Neste sentido, as moléculas orgânicas, R, também atuam como promotoras (GOTTSCHALK *et al.*, 2002).



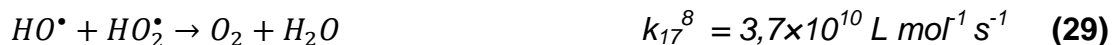
Se oxigênio ( $O_2$ ) está presente, radicais orgânicos peroxila ( $ROO^\bullet$ ) (BELTRÁN, 2004) podem ser formados; estes podem reagir em seguida, eliminando radicais superóxido ( $O_2^{\bullet-}$ ) e/ou radical hidroperoxila ( $HO_2^\bullet$ ) e entrando na reação em cadeia (GOTTSCHALK *et al.*, 2002).



<sup>6</sup> BELTRÁN, F. J.; Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. Boca Ratón: Lewis Publishers. 2004.

### Terminação:

A terminação pode ocorrer pela extinção dos radicais hidroxila ( $HO^\bullet$ ) segundo diferentes reações:



Em ambientes alcalinos existe a possibilidade de existirem íons de carbonato, devida ao que a presença de  $O_2^{\bullet-}$  facilitaria a propagação dos radicais (SILLANPAA *et al.*, 2011).



De acordo com SILLANPAA; KURNIAWAN; LO (2011), o ozônio pode ser consumido pelo íon radical trióxido de carbono ( $CO_3^{\bullet-}$ ) que pode baixar a eficiência global do processo de degradação.



Outra possível terminação proposta por BELTRÁN (2004) é a reação do radical tetróxido de hidrogênio ( $HO_4^\bullet$ ) com ele mesmo e/ou como radical trióxido de hidrogênio ( $HO_3^\bullet$ ):



Algumas substâncias orgânicas e inorgânicas como carbonatos e bicarbonatos, em concentrações superiores a  $1,5 \text{ mmol L}^{-1}$ , reagem com o radical hidroxila e formam radicais secundários que não produzem  $O_2^{\bullet-}/HO_2^\bullet$ , também

<sup>7</sup> SILLANPAA, M. E. T.; KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H. Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP). *Chemosphere*, 83, 1443-1460; 2011.

<sup>8</sup> GOTTSCHALK, C.; SAUPE, A.; LIBRA, J. A. Ozonation of water and wastewater: a practical guide to understanding ozone and its application. 2002.

<sup>9</sup> BELTRÁN, F. J.; Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. Boca Ratón: Lewis Publishers. 2004.

atuando como terminadores das reações em cadeia (HOIGNE; BADER, 1978; WU; LINDEN, 2010):



### Reação global

No conjunto, a sequência de reações mostra que três moléculas de ozônio produzem dois radicais hidroxila (GOTTSCHALK *et al.*, 2002):



### 3.3 FOTÓLISE DE COMPOSTOS ORGÂNICOS COM ULTRAVIOLETA

Geralmente, a fotólise ultravioleta de poluentes orgânicos apresenta eficiência mais baixa de degradação em comparação com processos fotocatalíticos que empregam oxidantes auxiliares que envolvem a geração de radicais hidroxila como principais agentes oxidantes; a eficiência da fotólise direta é afetada diretamente pela concentração de oxigênio dissolvido na solução. Uma importante premissa na fotólise é a exigência do contaminante-alvo absorver a radiação incidente, o que pode resultar em reações que levam à sua degradação (ou não) a partir do estado eletrônico excitado, ou o contaminante pode retornar ao estado fundamental inicial a partir de mecanismos de desativação foto-físico, radiativos e não radiativos (OPPENLÄNDER, 2003).

Grande parte dos estudos de fotólise da matéria orgânica está inclusa em processos conjuntos de oxidação como, por exemplo,  $H_2O_2/UV$ ,  $O_3/UV$  e  $H_2O_2/O_3/UV$ , os quais não exigem necessariamente que o poluente-alvo absorva a radiação incidente, o que cabe ao(s) oxidante(s) auxiliar(es) empregado(s) ou ao(s) fotocatalisador(es) (TANG, 2004).

<sup>10</sup> BELTRÁN, F. J.; Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. Boca Ratón: Lewis Publishers. 2004.

### 3.3.1 FOTODEGRADAÇÃO DIRETA DE PESTICIDAS

A maioria dos pesticidas mostra bandas de absorção de *UV*-visível, em comprimentos de onda *UV* relativamente curtos (BURROWS *et al.*, 2002). Uma vez que a luz solar que atinge a superfície da Terra (principalmente *UV*-A, com quantidades variadas de radiação *UV*-B) contém apenas uma quantidade muito pequena de radiação de curto comprimento de onda *UV* (OPPENLÄNDER, 2003), o estudo da fotodegradação direta de pesticidas por luz solar é limitado, sendo a grande maioria de estudos direcionados para a degradação sob radiação *UV* e pulso de laser (BURROWS *et al.*, 2002).

BURROWS (2002) expõe no seu estudo que a irradiação direta de pesticidas leva à promoção dos produtos para seus estados singlete excitados, que podem então produzir estados triplete pelo mecanismo de cruzamento entre sistemas (ISC, *intersystem crossing*). Tais estados excitados podem sofrer: (i) homólise, (ii) heterólise ou (iii) foto-ionização, como indicado na Figura 6:

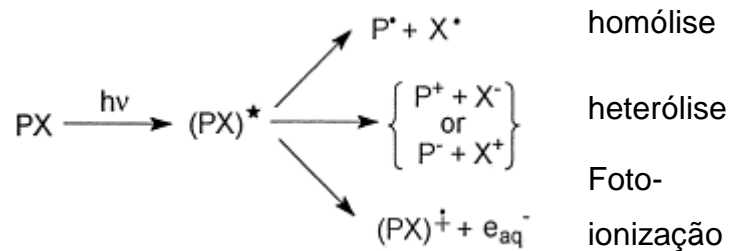


Figura 6 - Esquema da decomposição de pesticidas por fotólise (adaptado de BURROWS *et al.*, 2002).

### 3.4 OZÔNIO/UV

A aplicação simultânea de ozonização e radiação *UV* é uma alternativa para tratamento de efluentes aquosos contaminados com compostos orgânicos e recalcitrantes (ANDREOZZI *et al.*, 1999) em uma ampla faixa de concentrações (SANCHEZ; PERAL; DOMENECH, 1998).

No estudo de AGUSTINA *et al.* (2005) é mencionado o tratamento de diferentes efluentes orgânicos como ozonização, *UV* e a combinação  $O_3/UV$ , sendo este último considerado pelos autores como o melhor tratamento com a maior remediação do efluente. Em particular, para um efluente têxtil, a descoloração foi quase completa com o método combinado.

Na Figura 7 é apresentado um exemplo do trabalho de WEICHHREBE (1994) apud VOGELPOHL e KIM (2004), em que é exposto o efeito do tempo de tratamento de um lixiviado biologicamente pré-tratado com DQO de  $3860 \text{ mg L}^{-1}$ . Mesmo que a combinação de  $H_2O_2/UV$  aparente ser melhor, a combinação de  $O_3 + H_2O_2 + UV$  prova ser mais econômico devido a uma entrada total de energia mais baixa; os custos de capital e operacional para  $O_3/UV$  e/ou sistemas de peróxido variam amplamente, dependendo da vazão de águas residuais, os tipos e concentrações de contaminantes presentes, e do grau de remoção necessário.

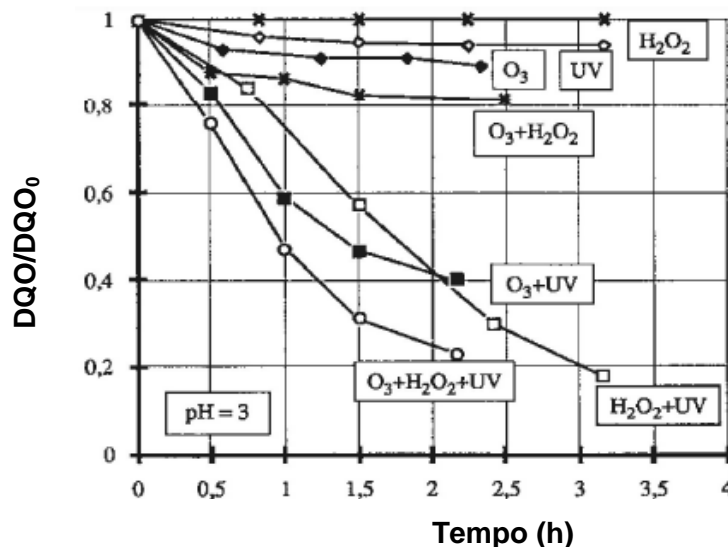


Figura 7 - Remoção de DQO de um lixiviado biologicamente pré-tratado por POA baseados em  $O_3$ , *UV* e  $H_2O_2$ . (WEICHHREBE, 1994; apud VOGELPOHL; KIM, 2004).

Na Figura 8 são esquematizadas de forma resumida as reações envolvidas no processo  $O_3/UV$  (GOTTSCHALK *et al.*, 2002, GLAZE *et al.*, 1987).



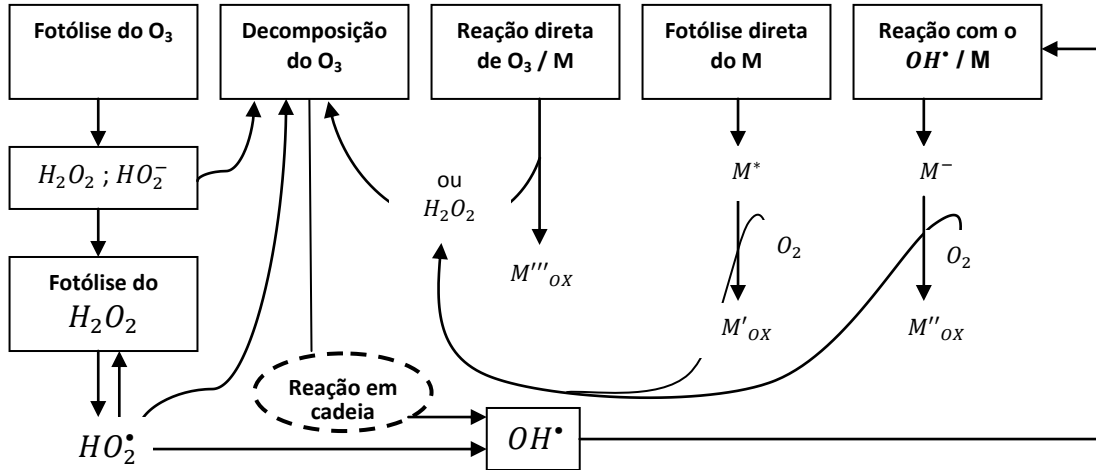


Figura 8 - Representação esquemática das reações envolvidas no processo  $O_3/UV$  (adaptado de GOTTSCHALK et al., 2002; e de GLAZE et al., 1987).

Quando o ozônio dissolvido é irradiado por  $UV$  em comprimentos de onda inferiores a 310 nm, aumenta a contribuição das reações via radicais ao tratamento por ozonização, o que torna possível tratar compostos orgânicos que geralmente são difíceis de degradar empregando apenas ozônio (ECHIGO *et al.*, 1996; PELIZZETTI *et al.*, 1991; BESCHKOV *et al.*, 1997 apud WANG; SHIRAISHI; NAKANO, 2002). Sob radiação  $UV$  os radicais hidroxila ( $HO^\bullet$ ) são produzidos de acordo com o mecanismo dado pelas reações a seguir (WANG *et al.*, 2002):



Em comprimentos de onda inferiores a 300 nm ocorre a fotólise direta de  $O_3$ , gerando radicais  $HO^\bullet$  (BELTRÁN, 2004):



### 3.5 TRANSFERÊNCIA DE MASSA

A transferência de ozônio da fase gasosa para fase líquida é de fundamental importância no estudo dos sistemas de ozonização e muitos parâmetros podem interferir nesse processo.

Existem diversas teorias que explicam o processo de transferência de massa gás-líquido, como a Teoria do Duplo Filme, de LEWIS e WHITMAN (1924). Essa teoria postula a existência de um filme gasoso, de um filme líquido e de uma interface gás-líquido, sendo os dois filmes estacionários e provocando resistência à transferência de moléculas. Essa resistência faz com que se desenvolva um gradiente de concentração em cada fase; o transporte do gás é essencialmente produzido pela difusão molecular das moléculas do gás junto à interface gás-líquido (Figura 9); esta diferença de concentração é a força motriz para a transferência de massa.

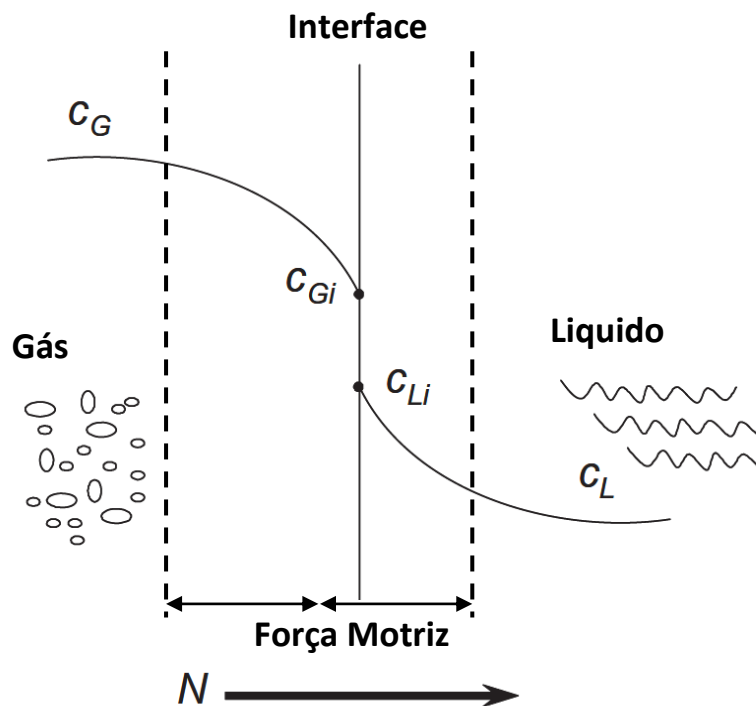


Figura 9 - Modelo da Teoria do Duplo Filme (adaptado de GOTTSCHALK et al., 2002).

O fluxo molar  $N$  em cada fase é proporcional ao gradiente de concentração e pode ser descrito com base em uma constante de proporcionalidade  $k$ , o coeficiente de transferência de massa, e um gradiente linear da concentração. O fluxo através do filme é dado pela eq. (45):

$$N = k_G(C_{Gi} - C_G) = k_L(C_{Li} - C_L) \quad (45)$$

Sendo:

$N$ : fluxo de massa através do filme

$C_{Gi}$ : concentração de equilíbrio de ozônio na fase gasosa na interface

$C_G$ : concentração *bulk* de ozônio na fase gasosa

$k_G$ : coeficiente de transferência de massa da fase gasosa

$C_{Li}$ : concentração de equilíbrio de ozônio na fase gasosa na interface

$C_L$ : concentração *bulk* de ozônio na fase líquida

$k_L$ : coeficiente de transferência de massa da fase gasosa

As concentrações nas duas fases imediatamente adjacentes à interface,  $C_{Li}$  e  $C_{Gi}$ , não são iguais, mas são geralmente relacionados entre si pelo equilíbrio termodinâmico (GOTTSCHALK *et al.*, 2002). No entanto, a determinação experimental do coeficiente de transferência de massa da fase líquida ( $k_L$ ) e gás ( $k_G$ ) é muito difícil. Quando o equilíbrio entre as duas fases segue uma relação linear, o coeficiente de transferência de massa global ( $K_L$ ) é aproximadamente igual ao coeficiente de transferência de massa da fase líquida ( $k_L$ ) para gases moderadamente solúveis como o ozônio, sendo mais facilmente determinado experimentalmente (GOTTSCHALK *et al.*, 2002).

Coeficientes globais podem ser definidos com base na fase líquida ou na fase gasosa. Cada coeficiente é baseado no cálculo da força motriz ( $\Delta G$ ), definida como a diferença entre a concentração *bulk* de cada fase ( $C_L$  ou  $C_G$ ) e a concentração de equilíbrio ( $C_L^*$  ou  $C_G^*$ ) correspondente à concentração *bulk* da outra fase (Figura 10). Quando a resistência se encontra na fase líquida, o coeficiente global de transporte de massa  $K_L$  é geralmente utilizado:

$$N = k_G(C_G - C_{Gi}) = k_L(C_{Li} - C_L) = K_L(C_L^* - C_L) \quad (46)$$

Sendo  $K_L$  o coeficiente global de transferência de massa com base na fase líquida e  $C_L^*$  a concentração de líquido em equilíbrio na fase líquida.



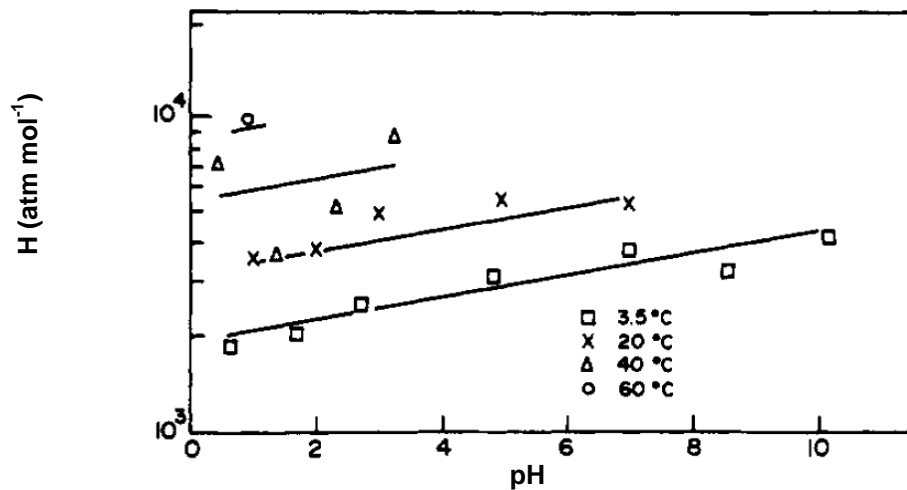


Figura 11 - Solubilidade do ozônio em meio aquoso em função do pH e da temperatura (ROTH; SULLIVAN, 1981).

O balanço molar de ozônio na fase líquida para o sistema batelada, sem reação química, considerando a Teoria do Duplo Filme, é dado pela eq. (49):

$$\frac{dC_L}{dt} = K_L a (C_L^* - C_L) \quad (49)$$

$a = \frac{A}{V_L}$ , área interfacial por unidade de volume do reator

A: área interfacial da superfície

$V_L$ : volume do líquido no reator

O produto entre  $K_L$  e  $a$  é conhecido como coeficiente volumétrico de transferência de massa ( $K_L a$ ); frequentemente muitos autores simplificam o termo de resistência à transferência de massa em fase líquida, portanto, o coeficiente de transferência de massa global é igual ao coeficiente do filme ( $K_L a = k_L a$ ); na prática, a eficiência da transferência de ozônio da fase gasosa para líquida é governada por fatores como: concentração do ozônio na fase gasosa, a vazão do gás, as condições de mistura, o tamanho, a concentração e a velocidade das bolhas, a geometria da câmara de contato e as características físicas e químicas da água ou efluente.

A eq. (50) apresenta a relação dos principais parâmetros do coeficiente de transferência de massa em um reator (GOTTSCHALK *et al.*, 2002):

$$K_L a = f \left( \frac{P^w}{V_L}, v_s, g, v_l, \rho_G, D_l, \sigma_L, Si, H_C, \text{geometria do reator} \right) \quad (50)$$

Sendo os parâmetros do sistema:

$P^w$  = potência elétrica do gerador

$V_L$ : volume do líquido no reator

$v_s$  = velocidade superficial do gás

$g$  = constante gravitacional

$D_l$  = coeficiente de difusão

E os parâmetros físicos:

$v_l$  = viscosidade cinemática

$\rho_G$  = densidade do gás

$\sigma_L$  = tensão superficial

$Si$  = comportamento das bolhas quanto à coalescência

No caso de haver transferência de massa de ozônio da fase gasosa para a fase líquida e ocorrência simultânea de reação química, ocorre alteração do gradiente de concentração de ozônio, que por sua vez pode aumentar a taxa de transferência de massa; o aumento pode ser muito grande (geralmente até três vezes, segundo BELTRÁN (2004)). Uma forma de tratar o problema consiste na definição de um fator de incremento da transferência de massa ( $E$ , *enhancement factor*), definido por:

$$E = \left( \frac{\text{taxa de reação}}{\text{taxa de transferência de massa}} \right) = \frac{r(O_3)}{k_L a (C_L^* - C_L)} \quad (51)$$

A importância desse efeito depende das taxas relativas de reação e de transferência de massa. Reações rápidas podem causar a acentuação do gradiente desenvolvido no filme líquido, como é ilustrado na Figura 12. Diferentes gradientes são mostrados para quatro regiões ou regimes de taxas de reação, variando de lenta (1), a moderada (2), rápida (3) e instantânea (4); as mudanças resultam em

diferentes filmes e, logo em diferentes valores do coeficiente global de transferência de massa.

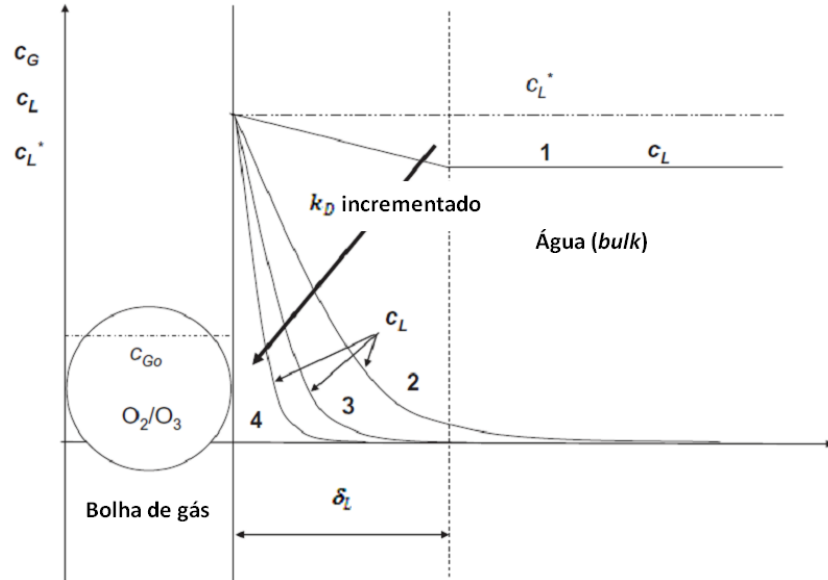


Figura 12 - Diferentes regimes de transferência de massa do ozônio da fase gasosa para a fase líquida com reação simultânea de consumo de ozônio. Adaptado de GOTTSCHALK et al., 2002.

Portanto, o fluxo de ozônio transferido da fase gasosa para a fase líquida é modificado segundo:

$$N = E \cdot k_L (C_L^* - C_L) \quad (52)$$

O fator de incremento ( $E$ ) depende das taxas relativas de reação e de transferência de massa. Em tratamentos de águas residuais com reatores semi-batelada, frequentemente ocorre mudança de um regime para outro, que pode ser causada por alterações na concentração dos reagentes ao longo do tempo (GOTTSCHALK *et al.*, 2002). Como consequência, o regime cinético pode variar ao longo do tempo, passando de instantâneo e/ou rápido a moderado e, finalmente, lento.

### 3.6 APLICAÇÃO DE OZÔNIO À DEGRADAÇÃO DE POLUENTES

RAO; CHU, (2010) estudaram os processos baseados em  $UV$ ,  $O_3$  e  $O_3/UV$  quanto à decomposição e remoção de linuron (N-(3, 4-diclorofenil)-N'-metoxi-N'-metilurea) (LNR), herbicida do grupo fenil-ureia. Diferentes vias de degradação

foram propostas com base nos intermediários identificados nos três processos estudados. O processo  $O_3/UV$  apresentou o melhor desempenho em termos de remoção de LNR, mineralização e remoção de cloro e nitrogênio orgânicos.

Dentre as possíveis variações do processo de ozonização aplicado à remoção de contaminantes específicos, bem como ao tratamento de efluentes industriais, a ozonização catalítica (utilizando íons de metais) e a fotocatalise heterogênea-ozônio (utilizando nanopartículas do semicondutor) constituem as mais recentes variações do processo de ozonização encontradas na literatura.

A ozonização catalítica implica na utilização de íons metálicos como catalisadores, com o objetivo de aumentar a eficiência das reações de ozonização, principalmente na redução da carga orgânica com consumo de ozônio inferior ao da ozonização convencional (BALCIOGLU; ARSLAN, 2001). Dados da literatura indicam que a presença de íons metálicos aumenta a formação de radicais hidroxila, o que possibilita um aumento na decomposição ou mineralização de substâncias orgânicas presentes. Dentre os íons metálicos utilizados ( $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ), o íon  $Mn^{+2}$  apresentou resultados mais significativos (OKAWA *et al.*, 2005). Um exemplo de aplicação é a mineralização de 2-clorofenol ( $0,778 \text{ mmol L}^{-1}$ ) em solução aquosa, para a qual a remoção de COT aumentou de 11 para 38% com a adição de  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de  $MnSO_4$ , após 20 minutos de ozonização (NI; CHEN; YANG, 2003).

ARSLAN *et al.* (2000b) compararam a eficiência da ozonização catalítica  $O_3/Mn^{+2}/pH 3$  e  $O_3/H_2O_2/pH 7,5$  na remoção de cor e de DQO de um efluente têxtil sintético, preparado com uma mistura de seis corantes reativos, com pH igual a 10,9. Experimentos preliminares foram realizados para indicar o pH e as doses ideais de  $H_2O_2$  e  $Mn^{+2}$ . A cinética de remoção de cor para o processo  $O_3/Mn^{+2}/pH 3$  foi maior, embora a completa descoloração tenha sido atingida após 30 minutos de tratamento, para ambos os processos. A remoção de COT não foi significativa, sendo as porcentagens de remoção encontradas iguais a 11 e 6% para os processos  $O_3/H_2O_2/pH 7,5$  e ozonização catalítica, respectivamente. O efeito da adição do metal como catalisador pode ter sido ocultado pela complexidade da matriz estudada, resultando em vários efeitos competitivos envolvendo os radicais hidroxila formados (ARSLAN *et al.*, 2000b).



Um estudo empregando nanopartículas de  $TiO_2/O_3/UV$  mostrou que tal combinação apresentou um aumento considerável na remoção de COT na degradação de catecol, quando comparado aos processos  $TiO_2/UV$ ,  $O_3/UV$  e somente ozonização (LI *et al.*, 2003). Segundo CHITOSE *et al.* (2003), o fato do material nanoparticulado de  $TiO_2$  (30 nm) possuir grande área superficial pode aumentar a eficiência do tratamento, o que permite obter significativa remoção de COT na degradação de fenol, empregando  $TiO_2/UV$ . (FAN, WANG; LI, 2003) utilizaram nanopartículas de  $TiO_2$  (P-25, Degussa) para a fotodegradação do corante alarajando de metila, utilizado como poluente modelo.

### 3.7 PESTICIDAS

Os pesticidas podem ser classificados de acordo com o organismo que se pretende atingir, sendo divididos em inseticidas, herbicidas, fungicidas e acaricidas, os quais podem ser sintéticos orgânicos, sintéticos inorgânicos e mesmo agentes biológicos. Dessa forma, são identificadas duas fontes de geração de águas e efluentes aquosos contaminados com pesticidas: a chamada *contaminação difusa*, associada a perdas na aplicação do produto pela deriva ocasionada pelos ventos, pela evaporação e precipitações atmosféricas, distribuindo os contaminantes para outros compartimentos ambientais como o solo ou águas superficiais (SHIRANGI *et al.*, 2001); e a chamada *contaminação pontual*, resultante de processos industriais (síntese de agentes ativos e preparo de formulações comerciais) e agro-industriais (lavagem de equipamentos empregados na aplicação na lavoura, de produtos após a colheita e de embalagens vazias), entre outros (CHIRON *et al.*, 2000; GARCIA-JARES *et al.*, 2009). Por sua natureza, processos de tratamento de efluentes estão associados à segunda.

A concentração de pesticidas em efluentes provenientes da agricultura é da ordem de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de carbono orgânico total (COT), já o das indústrias que fabricam os pesticidas pode chegar a mais de  $500 \text{mg L}^{-1}$  de COT (CHIRON *et al.*, 2000; GODINHO TEIXEIRA; CANELA, 2007). Mesmo os frascos contendo pequenas quantidades de resíduos de pesticidas, quando retornam às empresas para serem reciclados, geram efluentes aquosos no processo de lavagem, contendo de 10 a 100

mg L<sup>-1</sup> de COT (MALATO *et al.*, 1999abcd; MALATO *et al.*, 2000a; FALLMANN *et al.*, 1999). Já na síntese de pesticidas são gerados resíduos que contêm inúmeros compostos tóxicos e não-biodegradáveis que, uma vez lançados em corpos d'água, permanecem no ambiente ainda que submetidos aos processos convencionais de tratamento (ORMAD *et al.*, 1997; CLAVER *et al.*, 2006; ORMAD *et al.*, 2010; RABIET *et al.*, 2010; DROZDZYNSKI; FOLKMAN; Kowalska, 2009; TERRADO; BARCELO; TAULER, 2010). Por outro lado, o esforço para consolidar práticas de disposição de embalagens de agrotóxicos atende às exigências da Lei Federal 9974/2002 e o Decreto 4074/2002 do Brasil que disciplina a destinação final de embalagens vazias de agrotóxicos, determinando responsabilidades para os agricultores, revendedores, fabricantes e poder público (NETO; SARCINELLI, 2009).

A necessidade de diminuir o impacto que estes compostos causam no meio ambiente tem sido o fator motivador de vários grupos de pesquisa para a busca de métodos eficazes de degradação de agroquímicos. Processos alternativos que têm sido desenvolvidos para tratar efluentes contendo pesticidas são baseados na utilização de processos oxidativos avançados (POA). Estes processos têm sido utilizados tanto para mineralizar diretamente os poluentes ou para degradá-los a moléculas de mais fácil degradação biológica (GODINHO; CANELA, 2007) .

### 3.8 HERBICIDA AMICARBAZONA (BAY MKH 3586)

A cultura de cana-de-açúcar é a segunda consumidora de defensivos agrícolas no Brasil (12,6%). Em 2006, o consumo de defensivos aumentou para essa cultura, com acréscimo de 36,3% no valor das vendas. No Estado de São Paulo, a classe de herbicidas é a que tem respondido pelo maior valor das vendas de defensivos agrícolas. As vendas de herbicidas estão voltadas, principalmente, para soja, milho e cana-de-açúcar (AIA, 2009).

O ingrediente ativo amicarbazona (C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>O<sub>2</sub>, 4-amino-4,5-dihidro-N-(1,1-dimetil etil)-3-(1-metil etil)-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamida, nº CAS 129909-90-6) (Figura 13) é uma das mais recentes substâncias desenvolvidas para o controle de ervas daninhas na cultura canavieira, tendo obtido registro inicial em outubro de 2005 junto à USEPA e também o aval da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) para aplicação agrícola no Brasil, tendo sido desenvolvido pela Bayer

*Plant Protection Division* em 1988 como BAY MKH 3586 (PHILBROOK *et al.*, 1999). Este consiste em um herbicida pertencente ao grupo químico das triazolinonas, que é comercializado sob o nome comercial DINAMIC<sup>®</sup>, e apresenta formulação em grânulos dispersíveis em água, facilitando o seu manuseio e conferindo maior segurança ao aplicador. Apresenta elevada solubilidade em água (4,6 g L<sup>-1</sup> a pH 4-9) e baixa pressão de vapor (1,3×10<sup>-6</sup>Pa, a 20°C) (CAVENAGHI *et al.*, 2007). As respostas fenotípicas de plantas sensíveis expostos à amicarbazona incluem clorose foliar, crescimento atrofiado, necrose do tecido e morte. Não há na literatura registro da aplicação de processos oxidativos avançados para a degradação do herbicida amicarbazona.

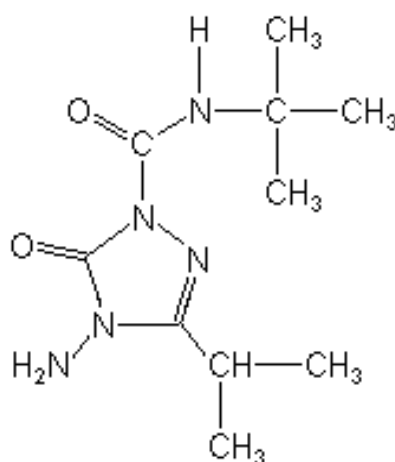


Figura 13 - Estrutura química do herbicida amicarbazona.

De acordo com a USEPA (2005), a amicarbazona apresenta baixa toxicidade aguda, não é mutagênica e não se acredita ser carcinogênica. Além disso é moderadamente persistente, apresentando tempo de meia-vida no ambiente de 87 dias. Em meios ácidos ou neutros, a amicarbazona é estável à hidrólise, porém sofre transformações em pH alcalino (DAYAN *et al.*, 2009; TOLEDO *et al.*, 2009). Ainda são poucos os estudos em geral sobre este herbicida na literatura e nenhum a respeito da degradação por processos de oxidação, tampouco com ozônio.

### 3.9 DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS POR OZONIZAÇÃO

Já foi verificado que o ozônio é capaz de reagir com inseticidas organofosforados, pesticidas organoclorados e organonitrogenados, sendo efetivo na degradação destes, sobretudo quando a reação é conduzida em meio alcalino (ORMAD *et al.*, 2010, ORMAD *et al.*, 1997).

A oxidação por ozônio de um efluente contendo clorobenzenos em concentrações de até  $5 \text{ mg L}^{-1}$  foi estudada por CORTES *et al.* (2000). No entanto, são necessários mais estudos para avaliar a habilidade do ozônio na redução da toxicidade destes compostos, visto que nos ensaios de ozonização realizados por ORMAD *et al.* (2010) os subprodutos formados foram mais tóxicos que os originalmente presentes. A produção de dicofol e tetradifon, por exemplo, gera um efluente no qual estão presentes diversos compostos organoclorados como clorobenzenos, DDTs (dicloro-difeniltricloroetano) e seus metabólitos, clorobenzaldeído, ácido clorobenzóico, entre outros, reconhecidamente tóxicos e recalcitrantes (ORMAD *et al.*, 1997).

CHIRON; RODRIGUEZ; FERNANDEZ-ALBA (1998) estudaram a degradação de pirimifosmetil, um pesticida organofosforado, pela utilização de  $TiO_2/UV$  e ozônio para efeito de comparação. A degradação do composto e a formação de subprodutos foram analisadas por medidas de carbono orgânico total e CG/MS (cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas). A degradação do composto por ozonização mostrou-se mais rápida, com redução de 90% do valor inicial de COT em 1 hora de tratamento. A ozonização foi considerada a técnica mais eficiente para eliminação de diferentes pesticidas em águas residuais, quando comparada com outros Processos Oxidativos Avançados (foto-Fenton e fotocatalise com  $TiO_2$ ) (CHIRON *et al.*, 2000).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES

Utilizou-se água milli-Q (Millipore) no preparo de soluções para obtenção das curvas de calibração cromatográficas. Para a fase móvel foram utilizados: ácido acético 100%, adquirido da Merck; trietilamina grau HPLC e acetonitrila grau HPLC (J.T. BAKER). Para os experimentos de degradação de amicarbazona, utilizou-se água purificada por osmose inversa produzida no equipamento PURELAB Prima (ELGA). Para o controle do pH foram utilizados ácido sulfúrico 98% P.A. e hidróxido de sódio P.A. (Vetec).

### 4.2 REATOR FOTOQUÍMICO TUBULAR ANULAR COM FLUXO DE OZÔNIO ASCENDENTE

A degradação do herbicida amicarbazona foi estudada em um reator fotoquímico tubular vertical com campo de radiação positivo (fonte radiante axial interna ao tubo), constituído por um tubo externo em vidro borossilicato Pyrex<sup>®</sup> (diâmetro interno do tubo externo, 113,6 mm; comprimento irradiado, 1120 mm), no interior do qual se adaptou concentricamente uma lâmpada tubular de vapor de mercúrio de baixa pressão (Philips, modelo HO-G75T8 *UV-C* de potência elétrica 75 W ou HO-G36T8 *UV-C* de potência elétrica 36 W, ambas com emissão em 253,7 nm e diâmetro externo 27 mm) (Figura 14). Com as lâmpadas, o volume irradiado do reator é igual a 3,93 L. A entrada e saída de líquido no reator são feitas por tubos posicionados tangencialmente à sua circunferência. O líquido escoava pela região anular entre a lâmpada e a parede interna do tubo externo com fluxo descendente em contracorrente ao fluxo de gás.



Figura 14 - Reator fotoquímico anular coaxial utilizado no estudo da degradação do herbicida amicarbazona por  $O_3/UV$ .

O reator é alimentado por uma corrente gasosa ( $O_2 + O_3$ ), fornecida por um gerador de ozônio (Multivacuo, modelo MV-06/220) baseado em descarga elétrica em alta tensão (efeito corona). O gerador é alimentado por um cilindro de oxigênio 99%, à pressão de  $1,5 \text{ kgf cm}^{-2}$  e à vazão de  $1 \text{ L min}^{-1}$ , controlada por um medidor/controlador de fluxo mássico (Mathson, modelo 8270). O gás é distribuído na base do reator por meio de quatro difusores cilíndricos em aço inoxidável, com poros de  $10 \mu\text{m}$ .

A solução de saída do reator é bombeada a um tanque de mistura encamisado em vidro (1 L), cujo conteúdo é agitado mecanicamente (agitador FGG-

6228, Marconi). O pH do líquido foi ajustado manualmente e analisado por um pHmetro (Hanna Instruments, modelo H1221). O controle de temperatura do líquido no tanque foi realizado por meio de um banho termostático (Julabo, modelo ME F25). A alimentação e o retorno da solução aquosa são feitos por meio de duas bombas centrífugas (entrada e saída do reator tubular); a vazão é ajustada por meio de válvulas agulha (VAYF, ½" BSP) e lida em rotômetros (alimentação: Applitech, modelo AP-1300T/OP-4209B; retorno: Applitech, modelo AP-500T/OP-3829B). Nos experimentos, a temperatura do líquido foi mantida constante ( $25^{\circ}\text{C} \pm 2$ ) e a vazão de recirculação em  $(90 \pm 5) \text{ L h}^{-1}$ .

O gás de saída ( $\text{O}_2 + \text{O}_3$ ) do reator é analisado no espectrofotômetro *UV-vis* (Shimadzu, modelo MultiS pec-1501) no comprimento de onda 254 nm, utilizando uma célula de fluxo em quartzo com caminho óptico de 1 cm; antes de ser decomposto em solução de KI (5%), e posteriormente liberado para a atmosfera. Todos os equipamentos, exceto o reator, são montados no interior de uma capela com exaustão. A montagem do reator foi concebida com o fim de poder ser estudada a degradação do poluente tanto em sistema batelada como em sistema contínuo; com esse fim foi somado um sistema de alimentação contínua e um sistema de coleta de solução aquosa após tratamento (Figura 15).

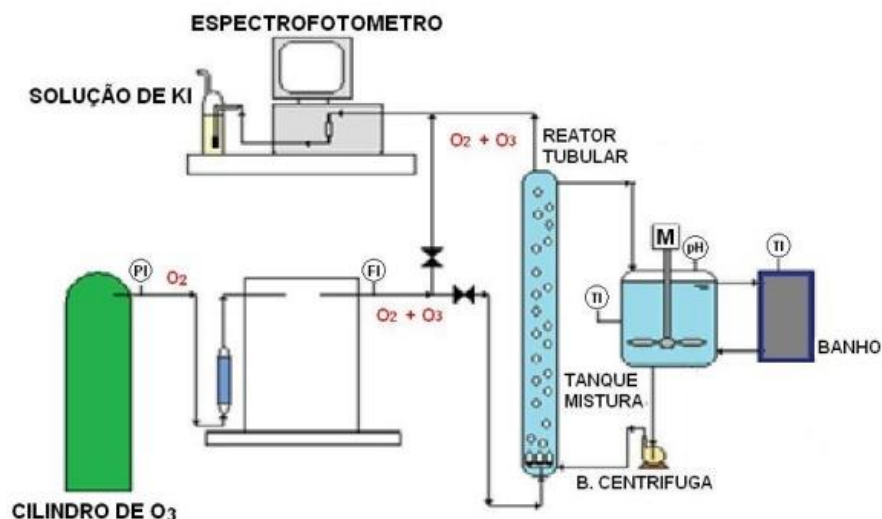


Figura 15 - Diagrama do equipamento, sistema batelada.

### 4.3 CALIBRAÇÃO DO GERADOR DE OZÔNIO

A calibração do gerador tem como objetivo determinar a concentração de ozônio no gás na saída do equipamento, conforme a tensão (em termos da porcentagem da máxima tensão aplicada). Realizaram-se as seguintes etapas:

- I. Alimentou-se o gerador do ozônio (Multivacuo, modelo MV-06/220) com oxigênio 99,5%, a partir de um cilindro de alta pressão, à vazão de  $1,0 \text{ L min}^{-1}$  e pressão  $1,5 \text{ kgf cm}^{-2}$ ;
- II. Ajustaram-se as tensões aplicadas ao gerador para “baixa” (30% da tensão máxima), “média” (45% da tensão máxima) e “alta” (60% da tensão máxima);
- III. Acoplou-se ao gerador um espectrofotômetro *UV-vis* (Shimadzu, modelo MultiSpec-1501), para leitura da absorbância em 254 nm em função do tempo;
- IV. Manteve-se o reator em “by pass”, conforme a Figura 16;
- V. Finalizou-se a calibração após a visualização de um patamar paralelo ao eixo do tempo, correspondente à estabilização da produção de ozônio, como apresentado posteriormente.

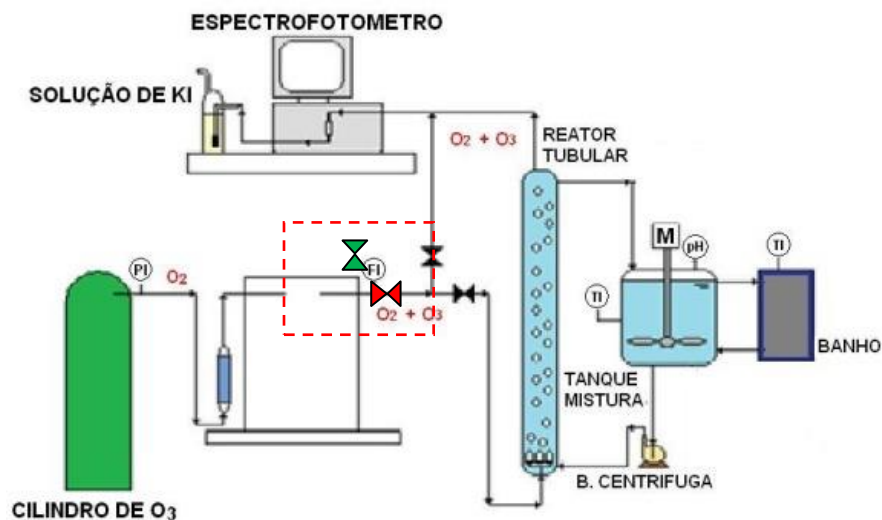


Figura 16 - Modo “bypass” para calibração do gerador (Válvula verde aberta e válvula vermelha fechada).



#### 4.4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental para estudo da degradação do pesticida amicarbazona em solução aquosa consiste de quatro etapas: (i) preparação e transferência da solução aquosa do pesticida; (ii) estabilização das condições iniciais do líquido; (iii) estabilização das condições de entrada do gás; e (iv) partida do reator, amostragem e análises.

##### 4.4.1 PREPARAÇÃO E TRANSFERÊNCIA DA SOLUÇÃO AQUOSA

Foi pesada a massa de amicarbazona, para a concentração estudada em 6 L totais de solução. A solução aquosa foi preparada dissolvendo-se a amicarbazona em água e avolumando-se em balões de 2 L, colocados em banho ultrassônico (Fisher Scientific FS110) durante 20 minutos, para garantir a total diluição da amicarbazona. A solução foi transferida para o sistema através do tanque de mistura sendo bombeada com vazões não inferiores a  $90 \text{ L h}^{-1}$ . Durante o processo de transferência ajusta-se a vazão de recirculação entre o reator e o tanque ao valor desejado, por meio de válvula agulha e rotâmetro.

##### 4.4.2 ESTABILIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES INICIAIS DA SOLUÇÃO

Uma vez finalizada a transferência da solução, no tanque de agitação são ajustados os valores de pH inicial (adição manual de solução de  $\text{NaOH}$  a  $2 \text{ mol L}^{-1}$  ou de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 4%) e temperatura (utilizando o banho termostático para manter a temperatura do sistema constante em  $25^\circ\text{C}$ ).

##### 4.4.3 ESTABILIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ENTRADA DO GÁS

Posterior (ou em paralelo) à estabilização do pH, temperatura e vazão da solução aquosa, foi feito o ajuste do sistema gasoso. Para tanto, o sistema de alimentação de oxigênio foi aberto, ajustando-se a pressão manométrica do gás à entrada do equipamento em  $1,5 \text{ kgf cm}^{-2}$  e a vazão de alimentação do gás em 1 mL

$\text{min}^{-1}$ . O sistema foi mantido sem modificação de 5 a 10 minutos como sistema de purga do reator e das linhas, como é mostrado na Figura 16.

O sistema gasoso é dividido em duas rotas (*by pass*) para a análise da concentração de ozônio na entrada e na saída do reator. Em um primeiro momento, (posição 1 do *by pass*: o gás de alimentação não tem contato com a solução dentro do reator) foi feito o ajuste da linha de base do  $\text{O}_2$  (absorbância zero) na análise espectrofotométrica *UV*-visível. Posteriormente foi ligado o gerador de ozônio e ajustada a tensão de operação, sendo feita a leitura *on line* da absorbância do gás de entrada até estabilização; sendo necessário, foi feito um reajuste do gerador de ozônio até alcançar a absorbância correspondente à concentração desejada de  $\text{O}_3$  no gás alimentado ao reator. Esta etapa foi mantida por um período de tempo não menor que 10 minutos (tempo necessário para o gerador estabilizar e para que o ozônio preencha todo o sistema de tubulação do sistema), até estabilização da leitura de absorbância.

#### 4.4.4 INICIAÇÃO DO EXPERIMENTO DE DEGRADAÇÃO E AMOSTRAGEM

Uma vez estabilizado todo o sistema, foi iniciado o experimento de degradação de amicarbazona no instante em que é ligada a lâmpada *UV* e simultaneamente a válvula de *by pass* foi colocada na posição 2 (o gás entra em contato com a solução do pesticida que circula pelo reator). Deve-se levar em conta que existe um intervalo de tempo de mais ou menos 5 segundos entre o início do experimento e a abertura do *by pass* (posição 2), tempo necessário para que o gás seja efetivamente borbulhando no líquido no interior do reator.

As amostras foram retiradas de um ponto de amostragem localizado na linha de saída do reator, nos tempos 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60 e 90 minutos.

## 4.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Para caracterização do desempenho do POA  $O_3/UV$  estudado quanto à degradação da amicarbazona, foram utilizadas as seguintes técnicas e equipamentos:

### 4.5.1 CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO (COT)

As análises de carbono orgânico total (COT) dissolvido foram realizadas em analisador Shimadzu, modelo 5000A, com injeção automática, e queima da amostra em forno de alta temperatura (680°C) com catalisador de platina. A matéria orgânica oxidada a gás carbônico é determinada por um sensor de infravermelho não dispersível (NDIR). A concentração de carbono orgânico total foi determinada a partir da diferença entre a concentração de carbono total (TC) e a concentração de carbono inorgânico (IC). A quantificação do IC foi obtida após acidificação da amostra com ácido fosfórico, arraste e análise do  $CO_2$  por NDIR. Todo procedimento analítico da análise de carbono orgânico dissolvido foi realizado em conformidade com metodologia *Standard Methods* 5310 B (SMWW, 2005).

### 4.5.2 IDENTIFICAÇÃO DO PESTICIDA POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

Para a quantificação do princípio ativo amicarbazona, buscou-se o desenvolvimento de metodologia analítica em equipamento LCMS-Shimadzu modelo 10AD, com injetor automático SIL-10AF, controlador SCL-10A VP e detector SPD-10AV VP  $UV$ . Os cromatogramas foram avaliados por meio do programa computacional LCMS Solution, versão 2.04. Todas as análises foram realizadas isotermicamente a 20°C. Utilizou-se uma coluna C8, marca Phenomenex, com 150 mm de comprimento por 4,6 mm de diâmetro interno e diâmetro médio de partículas de 5  $\mu m$ , em conjunto com uma pré-coluna contendo o mesmo recheio. Utilizou-se como fase móvel acetonitrila grau HPLC (Mallinckrodt-Baker), e água purificada em equipamento Milli-Q Gradient com filtro Quantum EX, marca Millipore. Na fase móvel, o componente A corresponde à água e o componente B, à acetonitrila. A

temperatura utilizada foi de 20°C e a vazão 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Selecionou-se o método de separação por gradiente, variando-se B de 15% a 40% (Figura 17).

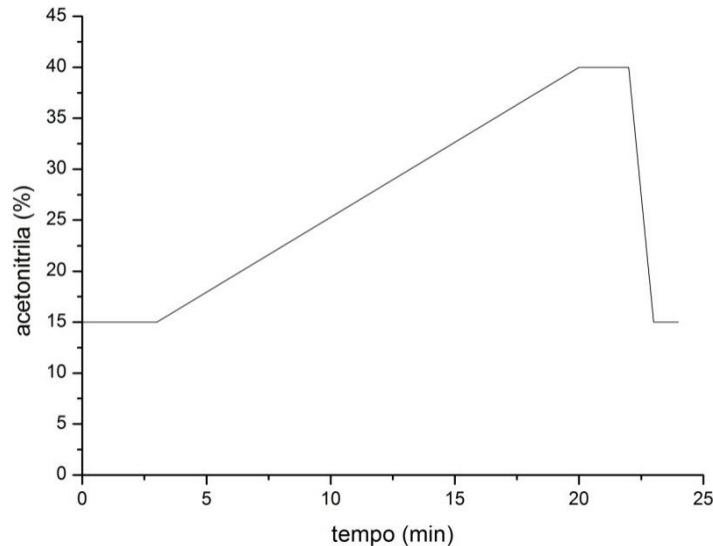


Figura 17 - Método de separação da amicarbazona (15-40% acetoneitrila, B). Temperatura = 20°C. Vazão = 1,0 mL min<sup>-1</sup>. Pressão = 75 kgf cm<sup>-2</sup>. Leitura em  $\lambda = 230$  nm.

#### 4.5.3 CONCENTRAÇÃO DE O<sub>3</sub> GASOSO À ENTRADA E SAÍDA DO REATOR

O monitoramento da concentração de ozônio no gás foi realizado por meio de um espectrofotômetro (MultiSpec-1501, Shimadzu), no comprimento de onda 254 nm, utilizando uma célula de fluxo em quartzo com caminho óptico de 1 cm. A concentração de ozônio foi calculada a partir da Lei de Beer-Lambert (OPPENLÄNDER, 2003), apresentada na eq. (53).

$$c_{O_3} = A_{\lambda} \cdot \varepsilon^{-1} \cdot l^{-1} \quad (53)$$

em que  $A_{\lambda}$  é a absorbância,  $l$  é o caminho óptico da célula de fluxo,  $c_{O_3}$  é a concentração do ozônio que absorve radiação  $UV$  em 254 nm e  $\varepsilon$ , o coeficiente de absorção molar do ozônio em fase gasosa em 254 nm, igual a 2950 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> (GRIGGS, 1968).

#### 4.5.4 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL: MATRIZ DOEHLERT

Nos experimentos de degradação de amicarbazona foram utilizados projetos de experimentos baseados na matriz Doehlert (FERREIRA *et al.*, 2004), para estudo dos efeitos das variáveis principais em múltiplos níveis, resultando em um total de 28 experimentos. A Tabela 5 apresenta os valores máximos e mínimos, bem como  $U_0$  e  $\Delta U_i$ , para cada variável independente estudada. A Tabela 6 apresenta os valores codificados e nominais das variáveis estudadas. O planejamento é apresentado esquematicamente na Figura 18. As variáveis estudadas foram: concentração inicial de amicarbazona na solução aquosa,  $C_{A0}$ ; concentração do ozônio no gás à entrada do reator,  $[O_3]$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) pH, correspondente a degradação em meio ácido (pH 4) ou básico (pH 10), que influenciam diretamente a via de ataque (direta ou indireta) do ozônio, sendo o pH mantido constante durante todo o experimento nos níveis selecionados; e duas lâmpadas de potências elétricas 75 e 36 W.

As faixas de  $[O_3]$  no gás à entrada do reator foram escolhidas com base na capacidade máxima e mínima de produção do gerador de ozônio (Multivacuo, modelo MV-06/220). Por sua vez as faixas estudadas de concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ , foram selecionadas entre 20 e 100  $\text{mg L}^{-1}$ , que são concentrações encontradas em efluentes aquosos em que se produzem ou empregam essas substâncias (MUSZKAT; BIR; FEIGELSON, 1995; MALATO *et al.*, 2000b), tais como efluentes industriais, água gerada na lavagem dos equipamentos empregados na aplicação na lavoura, tanques e recipientes vazios etc. A seleção da potência elétrica da lâmpada baseia-se nos modelos disponíveis no mercado e adaptáveis ao reator fotoquímico empregado, salientando que cada lâmpada possui uma eficiência radiante, com a qual, a partir da potência elétrica, é calculada a potência radiante e o fluxo fotônico correspondentes ao comprimento de onda de 254 nm.

Para determinar os valores nominais de cada variável em cada experimento foi necessário estabelecer seus limites mínimos ( $U_{min}$ ) e máximos ( $U_{max}$ ). Os valores nominais, empregados nos experimentos, foram calculados a partir dos valores codificados  $X_i$  de cada variável, conforme a eq. (54):

$$U_i = U_0 + \Delta U \cdot X_i \quad (54)$$

$$U_0 = \frac{U_{m\acute{a}x} + U_{min}}{2} \quad (55)$$

$$\Delta U = \frac{U_{m\acute{a}x} - U_{min}}{2} \quad (56)$$

Tabela 5 - Domínio experimental dos valores nominais das variáveis estudadas.

<i>Variáveis</i>		$U_{m\acute{a}x}$	$U_{min}$	$U_0$	$\Delta U_i$
$C_{A0}$ (mg L <sup>-1</sup> )	U <sub>1</sub>	100	20	60	40
pH	U <sub>2</sub>	10	4	-	-
$[O_3]$ (mg L <sup>-1</sup> )	U <sub>3</sub>	35	5	20	15
potência elétrica da lâmpada (W)	U <sub>4</sub>	75	36	-	-

Tabela 6 - Projeto experimental para o estudo da degradação da amicarbazona por meio do processo  $O_3/UV$ . Variáveis: concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$  ( $X_1$ ); concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$  ( $X_2$ ); pH do meio reacional ( $X_3$ ); e potência elétrica da lâmpada ( $X_4$ ). São indicados os valores codificados e os valores nominais das variáveis independentes estudadas.

<i>N° exp.</i>	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$[O_3]$ (mg L <sup>-1</sup> )	$C_{A0}$ (mg L <sup>-1</sup> )	pH	Potência elétrica (W)
1	0	0	1	1	20,0	60,0	10,0	75
2	1	0	1	1	35,0	60,0	10,0	75
3	0,5	0,866	1	1	27,5	94,6	10,0	75
4	-1	0	1	1	5,0	60,0	10,0	75
5	-0,5	-0,866	1	1	12,5	25,4	10,0	75
6	0,5	-0,866	1	1	27,5	25,4	10,0	75
7	-0,5	0,866	1	1	12,5	94,6	10,0	75
8	0	0	-1	1	20,0	60,0	4,0	75
9	1	0	-1	1	35,0	60,0	4,0	75
10	0,5	0,866	-1	1	27,5	94,6	4,0	75
11	-1	0	-1	1	5,0	60,0	4,0	75
12	-0,5	-0,866	-1	1	12,5	25,4	4,0	75
13	0,5	-0,866	-1	1	27,5	25,4	4,0	75
14	-0,5	0,866	-1	1	12,5	94,6	4,0	75
15	0	0	1	-1	20,0	60,0	10,0	36
16	1	0	1	-1	35,0	60,0	10,0	36
17	0,5	0,866	1	-1	27,5	94,6	10,0	36
18	-1	0	1	-1	5,0	60,0	10,0	36
19	-0,5	-0,866	1	-1	12,5	25,4	10,0	36
20	0,5	-0,866	1	-1	27,5	25,4	10,0	36
21	-0,5	0,866	1	-1	12,5	94,6	10,0	36
22	0	0	-1	-1	20,0	60,0	4,0	36
23	1	0	-1	-1	35,0	60,0	4,0	36
24	0,5	0,866	-1	-1	27,5	94,6	4,0	36
25	-1	0	-1	-1	5,0	60,0	4,0	36
26	-0,5	-0,866	-1	-1	12,5	25,4	4,0	36
27	0,5	-0,866	-1	-1	27,5	25,4	4,0	36
28	-0,5	0,866	-1	-1	12,5	94,6	4,0	36

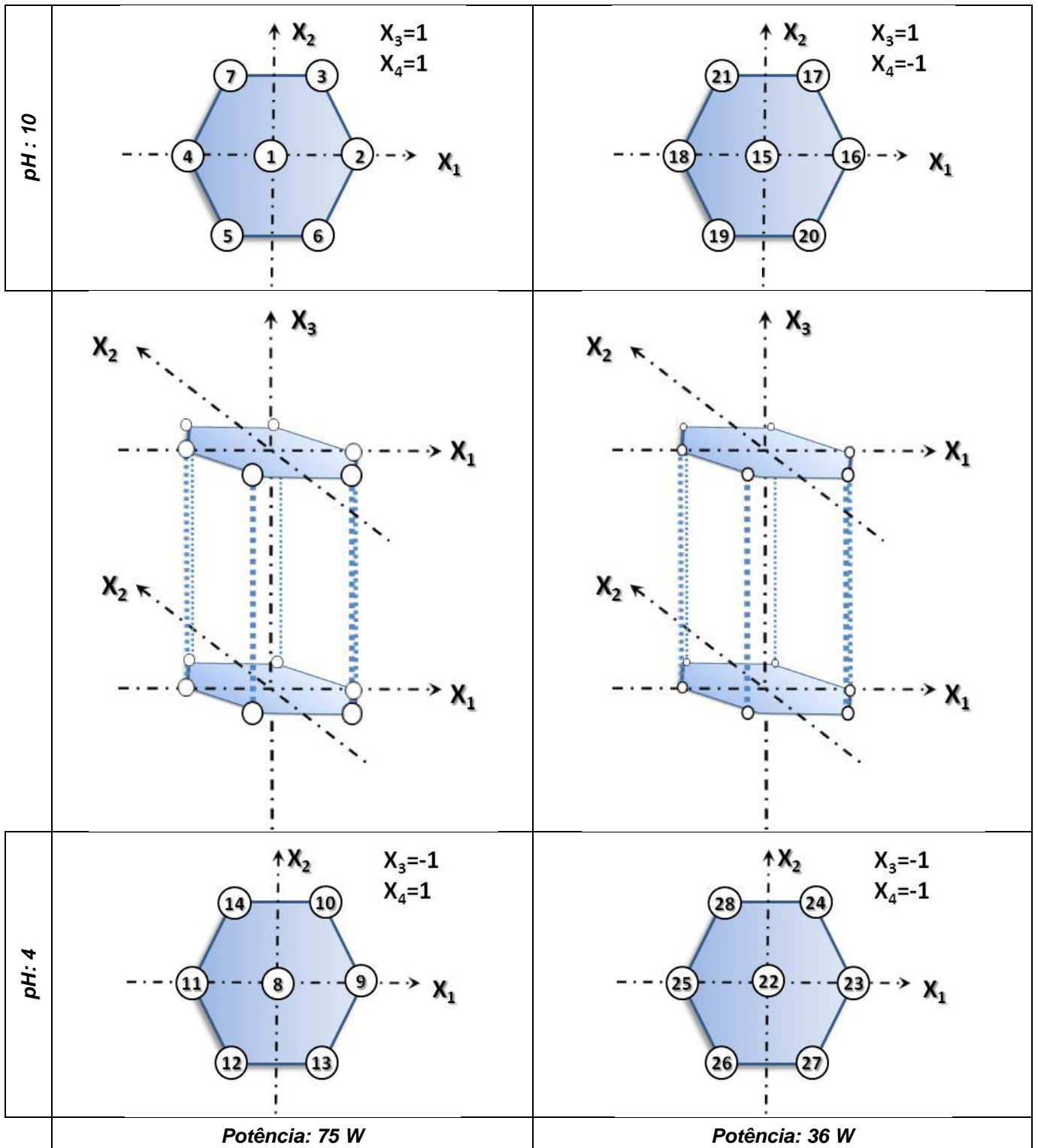


Figura 18 - Representação esquemática da distribuição dos experimentos segundo o planejamento experimental Doehlert espelhado conforme a potência da lâmpada.  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH; e  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada. Valores das variáveis apresentados na Tabela 6.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 RECODIFICAÇÃO DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL DOEHLERT

As concentrações iniciais de amicarbazona e de ozônio não atingiram os valores nominais estabelecidos no planejamento experimental inicial (Tabela 8). Os valores de  $X_i$  foram recalculados considerando os valores medidos (isto é, reais, não nominais) das variáveis independentes. Dessa forma, a codificação do planejamento Doehlert foi recalculada com base na vazão mássica medida de ozônio na entrada e nas concentrações iniciais de amicarbazona medidas por HPLC; os novos valores mínimo, máximo,  $U_0$  e  $\Delta U$  são apresentados na Tabela 7; a Tabela 8 apresenta as condições dos 50 experimentos realizados, em termos de variáveis recodificadas.

Tabela 7 - Domínio experimental dos valores reais das variáveis estudadas.

<i>Variáveis</i>		$U_{máx}$	$U_{min}$	$U_0$	$\Delta U_i$
$C_{A0}$ (mg L <sup>-1</sup> )	U <sub>1</sub>	93,4	22,1	57,8	35,7
pH	U <sub>2</sub>	10	4	-	-
[O <sub>3</sub> ] (mg L <sup>-1</sup> )	U <sub>3</sub>	31,6	4,3	17,9	13,6
potência elétrica da lâmpada (W)	U <sub>4</sub>	75	36	-	-



Tabela 8 - Experimentos realizados para o estudo da degradação da amicarbazona por meio do processo  $O_3/UV$  em termos de valores recodificados das variáveis considerando valores reais de concentração de ozônio e amicarbazona. Variáveis: concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$  ( $X_1$ ); concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$  ( $X_2$ ); pH do meio reacional ( $X_3$ ); e potência elétrica da lâmpada ( $X_4$ ).

$N^\circ$ exp.	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$[O_3]$ (mg L <sup>-1</sup> )	$C_{A0}$ (mg L <sup>-1</sup> )	pH	Potência elétrica (W)	COT <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	Fase gasosa
1	0,014	0,019	1	1	18,1	58,4	10	75	31,2	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
2	1,000	-0,127	1	1	31,6	53,2	10	75	30,5	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
3	0,490	0,610	1	1	24,6	79,5	10	75	46,0	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
4	-1,000	0,018	1	1	4,3	58,4	10	75	31,1	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
5	-0,492	-0,929	1	1	11,2	24,6	10	75	13,5	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
6	0,479	-0,951	1	1	24,5	23,9	10	75	12,5	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
7	-0,525	0,838	1	1	10,8	87,6	10	75	45,0	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
8	-0,038	-0,017	-1	1	17,4	57,1	4	75	29,9	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
9	0,952	-0,173	-1	1	30,9	51,6	4	75	28,5	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
10	0,487	0,838	-1	1	24,6	87,6	4	75	45,0	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
11	-0,982	0,005	-1	1	4,5	57,9	4	75	30,4	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
12	-0,504	-1,000	-1	1	11,1	22,1	4	75	11,3	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
13	0,487	-0,905	-1	1	24,6	25,5	4	75	14,0	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
14	-0,464	0,953	-1	1	11,6	91,7	4	75	45,8	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
15	0,034	0,035	1	-1	18,4	59,0	10	36	32,6	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
16	0,892	0,019	1	-1	30,1	58,4	10	36	32,5	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
17	0,376	0,689	1	-1	23,1	82,3	10	36	48,5	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
18	-0,992	0,010	1	-1	4,4	58,1	10	36	30,0	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
19	-0,493	-0,936	1	-1	11,2	24,4	10	36	13,2	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
20	0,511	-0,837	1	-1	24,9	27,9	10	36	15,0	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
21	-0,490	0,988	1	-1	11,3	93,0	10	36	47,8	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
22	0,006	0,053	-1	-1	18,0	59,6	4	36	31,8	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
23	1,000	0,000	-1	-1	*	*	4	36	*	*
24	0,435	1,000	-1	-1	23,9	93,4	4	36	47,2	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
25	-0,978	0,065	-1	-1	4,6	60,1	4	36	31,3	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
26	-0,494	-0,930	-1	-1	11,2	24,6	4	36	12,4	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
27	0,487	-0,939	-1	-1	24,6	24,3	4	36	12,0	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
28	-0,498	0,991	-1	-1	11,1	93,1	4,0	36,0	47,7	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
<b>Repetições dos pontos centrais</b>										
29	-0,023	0,038	1	1	17,6	59,1	10	75	31,9	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
30	0,019	0,011	1	1	18,2	58,1	10	75	30,2	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
31	-0,012	0,050	-1	1	17,8	59,5	4	75	33,4	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
32	0,039	0,051	-1	1	18,5	59,6	4	75	31,9	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
41	0,020	0,005	1	-1	18,2	57,9	10	36	28,8	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
42	0,008	-0,077	1	-1	18,0	55,0	10	36	27,9	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
43	0,099	0,040	-1	-1	19,3	59,2	4	36	31,3	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
44	0,001	0,111	-1	-1	18,0	61,7	4	36	32,2	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
<b>Experimentos controle: fotólise</b>										
33	-	-0,012	-1	1	-	57,3	4	75	30,2	O <sub>2</sub>
34	-	0,209	1	1	-	65,2	10	75	33,2	O <sub>2</sub>
45	-	-0,033	-1	-1	-	56,6	4	36	31,1	O <sub>2</sub>
46	-	0,084	1	-1	-	60,8	10	36	30,7	O <sub>2</sub>
47	-	0,246	-1	1	-	66,5	4	75	32,8	Ar
48	-	0,270	1	1	-	67,4	10	75	33,9	Ar
49	-	0,135	-1	-1	-	62,6	4	36	31,9	Ar
50	-	0,106	1	-1	-	61,5	10	36	31,8	Ar
<b>Experimentos controle: sistema não irradiado</b>										
35	-0,003	0,051	-1	-	17,9	59,6	4	-	32,3	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
36	-0,017	0,019	1	-	17,7	58,4	10	-	30,2	O <sub>2</sub> + O <sub>3</sub>
<b>Experimentos controle: hidrólise</b>										
37	-	0,052	-1	-	-	59,6	4	-	30,2	O <sub>2</sub>
38	-	-0,034	1	-	-	56,5	10	-	31,0	O <sub>2</sub>
39	-	0,028	-1	-	-	58,7	4	-	31,1	Ar
40	-	0,043	1	-	-	59,3	10	-	31,8	Ar

\* Como os resultados obtidos para  $[O_3]$ ,  $C_{A0}$  e COT<sub>0</sub> apresentaram baixa concordância com os valores nominais estabelecidos no planejamento, este experimento foi descartado na análise subsequente.

As concentrações iniciais de amicarbazona ( $C_{A0}$ ) e Carbono Orgânico Total ( $COT_0$ ) obtidas neste trabalho foram adequados e precisos, envolvendo apenas efeitos aleatórios. Na Figura 19 são apresentados os erros relativos percentuais (desvio-padrão em relação à média dos valores medidos de  $C_{A0}$ ) e % de variação com respeito ao valor nominal dos experimentos correspondentes ao ponto central de  $C_{A0}$  (experimentos 1, 2, 4, 8, 9, 11, 15, 16, 18, 22, 23, 25, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49 e 50); limite superior de  $C_{A0}$  (experimentos 3, 7, 10, 14, 17, 21, 24 e 28); e limite inferior de  $C_{A0}$  (experimentos 5, 6, 12, 13, 19, 20, 26 e 27).

Comparado os valores das Tabelas 6 e 8 para os 28 primeiros experimentos (projeto Doehlert), pode-se observar a partir da Tabela 9 que os valores de  $C_{A0}$  reais apresentam erro relativo percentual entre 4,6% e 6,6% e porcentagem de variação com respeito ao valor nominal entre 2,9% e 6,4%. Para os valores correspondentes ao ponto central (50 experimentos), o erro relativo percentual das medidas de  $C_{A0}$  foi de 5,4%, enquanto o desvio da média das concentrações iniciais em relação ao valor nominal foi de apenas 1,4%. Estes resultados mostram que a metodologia adotada neste trabalho para preparo de soluções de amicarbazona e análise cromatográfica apresenta boa precisão e acurácia.

Tabela 9 - Resultados da comparação entre valores reais (Tabela 8) e nominais (Tabela 6) para a concentração inicial de amicarbazona ( $C_{A0}$ ). As colunas 2, 3 e 4 referem-se aos 28 primeiros experimentos (projeto Doehlert); a coluna 5 refere-se a todos os 50 experimentos realizados.

	<i>Limite superior</i>	<i>Ponto central</i>	<i>Limite inferior</i>	<i>Ponto central</i>
<b>Média (mg L<sup>-1</sup>)</b>	88,5	57,4	24,7	59,2
<b>Desvio-padrão (mg L<sup>-1</sup>)</b>	5,3	2,6	1,6	3,2
<b>Erro relativo percentual</b>	6,0%	4,6%	6,6%	5,4%
<b>% de variação da média com respeito ao valor nominal</b>	6,4%	4,3%	2,9%	1,4%

A Tabela 10 indica que os valores de  $COT_0$  medidos apresentam erro relativo percentual (desvio-padrão em relação à média dos valores de  $COT_0$ ) entre 2,9% e 9,1% e porcentagem de variação com respeito ao valor esperado de COT (calculado a partir de  $C_{A0}$  nominal) entre 1,0% e 3,4%. Para os valores correspondentes ao ponto central (50 experimentos), o erro relativo percentual foi de 4,4%, enquanto o desvio da média das concentrações iniciais em relação ao valor nominal também foi de 4,4%.

Tabela 10 - Resultados da comparação entre valores reais (Tabela 8) e esperados para a concentração inicial de carbono ( $COT_0$ ). As colunas 2, 3 e 4 referem-se aos 28 primeiros experimentos (projeto Doehlert); a coluna 5 refere-se a todos os 50 experimentos realizados.

	<i>Limite superior</i>	<i>Ponto central</i>	<i>Limite inferior</i>	<i>Ponto central</i>
<b>Média (<math>mg L^{-1}</math>)</b>	46,6	30,9	13,0	31,2
<b>Desvio-padrão (<math>mg L^{-1}</math>)</b>	1,3	1,2	1,2	1,4
<b>Erro relativo porcentual</b>	2,9%	3,9%	9,1%	4,4%
<b>% de variação da média com respeito ao valor nominal</b>	1,0%	3,4%	2,7%	4,4%

Para a concentração de ozônio à entrada do reator ( $[O_3]$ ), na Tabela 11 são apresentados o erro relativo porcentual e a porcentagem de variação em relação ao valor nominal de  $[O_3]$  correspondentes ao ponto central de (experimentos 1, 8, 15, 22, 29, 30, 31, 32, 35, 36, 41, 42, 43 e 44); limite superior (experimentos: 2, 9 e 16); limite inferior (experimentos: 4, 11, 18 e 25); valor intermediário inferior (experimentos 5, 7, 12, 14, 19, 21, 26 e 28); valor intermediário superior (experimentos 3, 6, 10, 13, 17, 20, 24 e 27).

Tabela 11 - Resultados da comparação entre valores reais (Tabela 8) e nominais (Tabela 6) para a concentração de ozônio à entrada do reator ( $[O_3]$ ). As colunas 2 a 6 referem-se aos 28 primeiros experimentos (projeto Doehlert); a coluna 7 refere-se a todos os 50 experimentos realizados.

	<i>Limite superior</i>	<i>Valor intermediário superior</i>	<i>Ponto central</i>	<i>Valor intermediário inferior</i>	<i>Limite inferior</i>	<i>Ponto central</i>
<b>Média (<math>mg L^{-1}</math>)</b>	30,9	24,3	18,0	11,2	4,5	18,1
<b>Desvio-padrão (<math>mg L^{-1}</math>)</b>	0,7	0,6	0,4	0,2	0,1	0,5
<b>Erro relativo porcentual</b>	2,4%	2,4%	2,3%	1,8%	3,0%	2,8%
<b>% de variação da média com respeito ao valor nominal</b>	11,8%	11,1%	10,0%	10,4%	10,8%	9,6%

Considerando todos os 50 experimentos, a Tabela 11 mostra que as medidas de  $[O_3]$  para o ponto central apresentaram erro relativo porcentual de 2,8% e porcentagem de variação com respeito ao valor nominal de 9,6%. Para os 28 experimentos do ponto central, o erro relativo porcentual dos valores de  $[O_3]$  medidos distribui-se entre 1,8% e 3,0%, enquanto a porcentagem de variação em relação aos valores nominais distribui-se entre 10,0% e 11,8%. Esses resultados mostram que a metodologia adotada para este estudo apresenta uma boa precisão, mas os valores efetivamente medidos da concentração de ozônio à entrada do

reator apresentam desvio considerável em relação aos valores nominais estabelecidos para a variável  $X_1$ .

## 5.2 AVALIAÇÃO DA REPRODUTIBILIDADE EXPERIMENTAL

Para avaliação da reprodutibilidade experimental ou incerteza expandida  $U_x$  (©JCGM, 2008), eq. (60); foram considerados todos os experimentos realizados nas condições do ponto central e discriminados em função do pH e da potência elétrica da lâmpada (Tabela 12). De acordo com ©JCGM (2008) para determinar a reprodutibilidade experimental ( $U_x$ ) é necessário obter o coeficiente de abrangência ( $k_{0,95}$ ), calculado a partir da distribuição t-student (95%) utilizando o número de graus de liberdade efetivo ( $v_{eff}$ ) determinado pela equação de Welch-Satterwaite, eq. (61); a incerteza combinada ( $u_x$ ), dada pela eq. (59); a incerteza ( $u_{xi}$ ), que é a incerteza das observações repetidas e independentes (eq (58)); o desvio-padrão experimental ( $s_{xi}$ ) de cada grupo de repetições em cada tempo de tratamento.

$$s_{xi} = \sqrt{\frac{\sum_{j=n}^{i=t} (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n - 1}} \quad (57)$$

$$u_{xi} = \frac{s_{xi}}{\sqrt{n}} \quad (58)$$

$$u_x = \sqrt{u_{x1}^2 + u_{x2}^2 + u_{x3}^2 + \dots + u_{xi}^2} \quad (59)$$

$$U_x = k u_x \quad (60)$$

$$v_{eff} = \frac{u_x^4}{\frac{u_{x1}^4}{n_1 - 1} + \frac{u_{x2}^4}{n_2 - 1} + \frac{u_{x3}^4}{n_3 - 1} + \dots + \frac{u_{xi}^4}{n_i - 1}} \quad (61)$$

A Figura 19 apresenta os valores de  $C_A/C_{A0}$  e de  $COT/COT_0$  em função do tempo, assim como as médias e os desvios-padrão dos experimentos 1 ( $C_{A0}=58,4$  mg L<sup>-1</sup> e  $[O_3]=18,1$  mg L<sup>-1</sup>), 29 ( $C_{A0}=59,1$  mg L<sup>-1</sup> e  $[O_3]=17,6$  mg L<sup>-1</sup>) e 30 ( $C_{A0}=58,1$  mg L<sup>-1</sup> e  $[O_3]=18,2$  mg L<sup>-1</sup>), realizados com as mesmas condições de pH (pH 10) e potência (75 W).

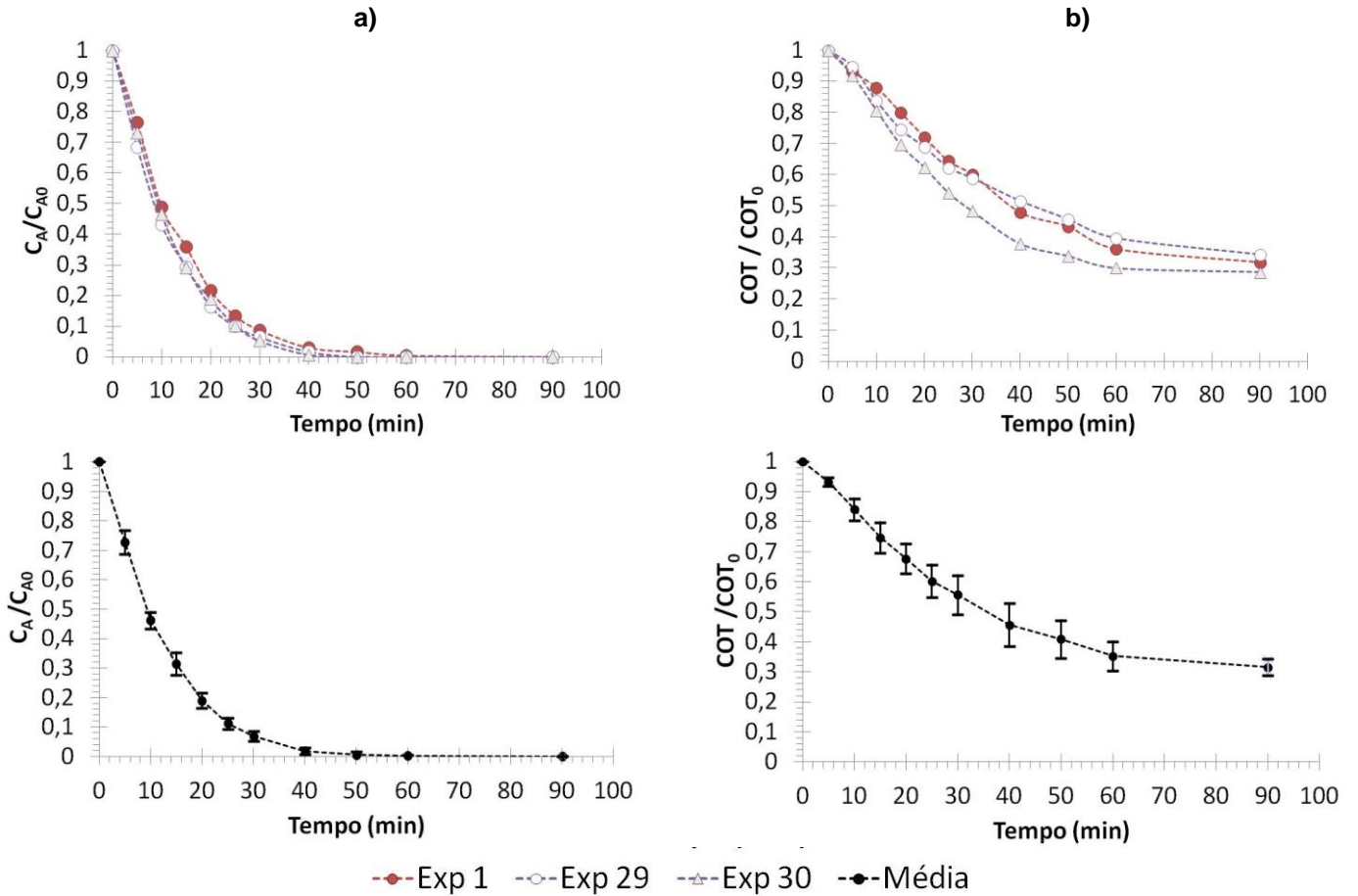


Figura 19 - Avaliação da reprodutibilidade no ponto central para os experimentos realizados com pH 10 e potência 75 W: 1 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), 29 ( $C_{A0}=59,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=17,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 30 ( $C_{A0}=58,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,2 \text{ mg L}^{-1}$ ).

A Tabela 12 mostra os resultados do erro calculado para a variação de  $C_A$  para cada tempo nos experimentos 1, 29 e 30 (pH 10, 75 W). A Tabela 13 mostra os resultados do erro calculado na variação de COT em função do tempo nesses experimentos.

Tabela 12 - Medidas de concentração de amicarbazona ( $C_A$ ) em função do tempo. Avaliação do erro experimental dos experimentos realizados com pH 10 e potência 75 W: 1 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), 29 ( $C_{A0}=59,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=17,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 30 ( $C_{A0}=58,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,2 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Exp.	Tempo (minutos)										
	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	90
1	58,442	44,669	28,551	20,982	12,622	7,830	5,091	1,751	0,940	0,263	0,000
29	59,113	40,423	25,460	17,346	9,725	5,885	3,833	0,983	0,000	0,000	0,000
30	58,141	42,470	27,005	16,907	10,931	5,962	3,042	0,373	0,000	0,000	0,000
$s_{xi}$	0,497	2,123	1,545	2,237	1,455	1,101	1,033	0,690	0,543	0,152	0,000
$u_{xi}$	0,287	1,226	0,892	1,291	0,840	0,636	0,597	0,399	0,313	0,088	0,000
$u_x$	2,404						$n = 3$				
$U_x$	5,336						$v_{eff} = 10,274$		$k_{0,95} = 2,2195$		

$s_{xi}$  = desvio-padrão experimental de cada grupo de repetições em cada tempo de tratamento;  $u_{xi}$  = incerteza da medição;  $u_x$  = incerteza combinada;  $U_x$  = erro aleatório esperado da medida de  $C_A$  ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $v_{eff}$  = número de graus de liberdade efetivo,  $n$  = número de repetições em cada tempo de tratamento;  $k_{0,95}$  = coeficiente t-student (95%).

Tabela 13 - Medidas de COT em função do tempo. Avaliação do erro experimental dos experimentos realizados com pH 10 e potência 75 W: 1 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), 29 ( $C_{A0}=59,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=17,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 30 ( $C_{A0}=58,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,2 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Exp.	Tempo (minutos)										
	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	90
1	31,241	29,116	27,516	24,999	22,520	20,116	18,746	14,951	13,534	11,284	9,939
29	31,852	30,182	26,672	23,767	21,947	19,827	18,757	16,417	14,537	12,607	10,917
30	30,227	27,787	24,397	21,062	18,842	16,387	14,592	11,432	10,250	9,067	8,682
$s_{xi}$	0,821	1,200	1,613	2,014	1,979	2,074	2,401	2,562	2,242	1,788	1,120
$u_{xi}$	0,474	0,693	0,931	1,163	1,142	1,198	1,386	1,479	1,295	1,033	0,647
$u_x$	3,596										
$U_x$	7,552										
	$n = 3$										
	$v_{eff} = 17,4035$										
	$k_{0,95} = 2,0999$										

$s_{xi}$  = desvio-padrão experimental de cada grupo de repetições em cada tempo de tratamento;  $u_{xi}$  = incerteza da medição;  $u_x$  = incerteza combinada;  $U_x$  = erro aleatório esperado da medida de COT ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $v_{eff}$  = número de graus de liberdade efetivo,  $n$  = número de repetições em cada tempo de tratamento;  $k_{0,95}$  = coeficiente t-student (95%).

O erro aleatório experimental da medida de  $C_A$  ( $5,3 \text{ mg L}^{-1}$ ) e COT ( $7,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) em função do tempo para os experimentos realizados 1, 29 e 30 mostra que a metodologia e técnicas empregadas neste trabalho para a análise da degradação do pesticida amicarbazona é adequado quanto à reprodutibilidade; para esses experimentos os valores de incerteza de  $COT_0$  atingem 24,3%, maiores que os valores de incerteza da medida de  $C_{A0}$  (9,1%). Isso se deve ao fato de que os equipamentos empregados nessas análises apresentam sensibilidades diferentes, além do que a metodologia de análise do COT não pôde ser pré-estabelecida ou ajustada; já o método de medição de  $C_A$  por HPLC foi estudado e ajustado aos parâmetros e necessidades deste trabalho.

A Figura 20 apresenta os valores de  $C_A/C_{A0}$  e de  $COT/COT_0$  em função do tempo, assim como as médias e os desvios-padrão, dos experimentos 15 ( $C_{A0}=59,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 41 ( $C_{A0}=57,9 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,2 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 42 ( $C_{A0}=55,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), realizados com pH 10 e potência da lâmpada 36 W.

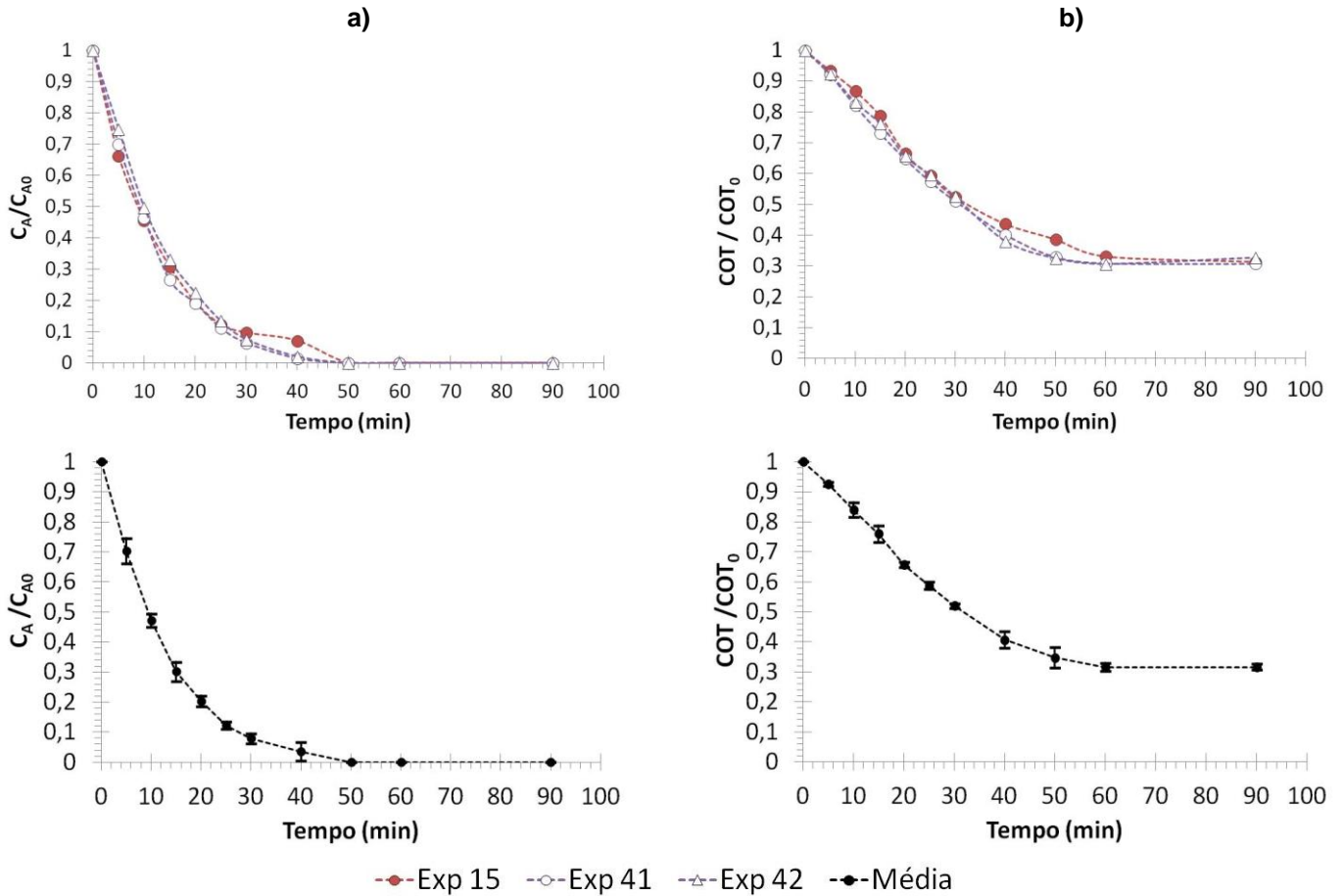


Figura 20 - Avaliação da reprodutibilidade no ponto central para os experimentos realizados com pH 10 e potência 36 W: 15 ( $C_{A0}=59,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 41 ( $C_{A0}=57,9 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,2 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 42 ( $C_{A0}=55,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ).

A Tabela 12 mostra os resultados do erro calculado para a variação de  $C_A$  para cada tempo nos experimentos 15, 41 e 42 (pH 10, 36 W). A Tabela 13 mostra os resultados do erro calculado na variação de COT em função do tempo.

Tabela 14 - Medidas de concentração de amicarbazona ( $C_A$ ) em função do tempo. Avaliação do erro experimental dos experimentos realizados com pH 10 e potência 36 W: 15 ( $C_{A0}=59,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 41 ( $C_{A0}=57,9 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,2 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 42 ( $C_{A0}=55,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Exp.	Tempo (minutos)										
	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	90
15	58,993	39,105	26,910	18,182	11,509	7,228	5,712	4,196	0,000	0,000	0,000
41	57,945	40,494	26,836	15,406	11,096	6,494	3,747	0,859	0,000	0,000	0,000
42	55,021	41,120	27,389	18,187	12,348	7,392	4,148	1,115	0,000	0,000	0,000
$s_{xi}$	2,058	1,031	0,300	1,604	0,638	0,478	1,038	1,857	0,000	0,000	0,000
$u_{xi}$	1,188	0,595	0,173	0,926	0,368	0,276	0,600	1,072	0,000	0,000	0,000
$u_x$	2,092						$n = 3$				
$U_x$	4,743						$v_{eff} = 8,8386$			$k_{0,95} = 2,2673$	

$s_{xi}$  = desvio-padrão experimental de cada grupo de repetições em cada tempo de tratamento;  $u_{xi}$  = incerteza da medição;  $u_x$  = incerteza combinada;  $U_x$  = erro aleatório esperado da medida de  $C_A$  ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $v_{eff}$  = número de graus de liberdade efetivo,  $n$  = número de repetições em cada tempo de tratamento;  $k_{0,95}$  = coeficiente t-student (95%).

Tabela 15 - Medidas de COT em função do tempo. Avaliação do erro experimental dos experimentos realizados com pH 10 e potência 36 W: 15 ( $C_{A0}=59,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 41 ( $C_{A0}=57,9 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,2 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 42 ( $C_{A0}=55,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Exp.	Tempo (minutos)										
	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	90
15	32,623	30,463	28,333	25,683	21,713	19,343	17,103	14,258	12,638	10,828	10,243
41	28,794	26,524	23,644	21,039	18,651	16,547	14,734	11,594	9,497	8,907	8,861
42	27,923	25,803	23,243	21,278	18,338	16,643	14,678	10,643	9,083	8,558	9,128
$s_{xi}$	2,500	2,508	2,830	2,615	1,865	1,587	1,384	1,874	1,944	1,222	0,733
$u_{xi}$	1,444	1,448	1,634	1,510	1,077	0,916	0,799	1,082	1,122	0,706	0,423
$u_x$	3,857						$n = 3$				
$U_x$	8,121					$v_{eff} = 16,5389$		$k_{0,95} = 2,1056$			

$s_{xi}$  = desvio-padrão experimental de cada grupo de repetições em cada tempo de tratamento;  $u_{xi}$  = incerteza da medição;  $u_x$  = incerteza combinada;  $U_x$  = erro aleatório esperado da medida de COT ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $v_{eff}$  = número de graus de liberdade efetivo,  $n$  = número de repetições em cada tempo de tratamento;  $k_{0,95}$  = coeficiente t-student (95%).

O erro aleatório experimental da medida de  $C_A$  ( $4,7 \text{ mg L}^{-1}$ ) e COT ( $8,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) para diferentes tempos para os experimentos 15, 41 e 42 mostram que a metodologia e técnicas empregadas neste trabalho para a análise da degradação do pesticida amicarbazona é adequado quanto à reprodutibilidade; para esses experimentos os valores de incerteza de  $COT_0$  atingem 27,3%, também maiores que os valores de incerteza da medida de  $C_{A0}$  (8,3%).

A Figura 21 apresenta os valores de  $C_A/C_{A0}$  e de  $COT/COT_0$  em função do tempo, assim como as médias e os desvios-padrão, dos experimentos 8 ( $C_{A0}=57,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=17,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 31 ( $C_{A0}=59,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=17,8 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 32 ( $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), realizados com pH 4 e potência da lâmpada 75 W.



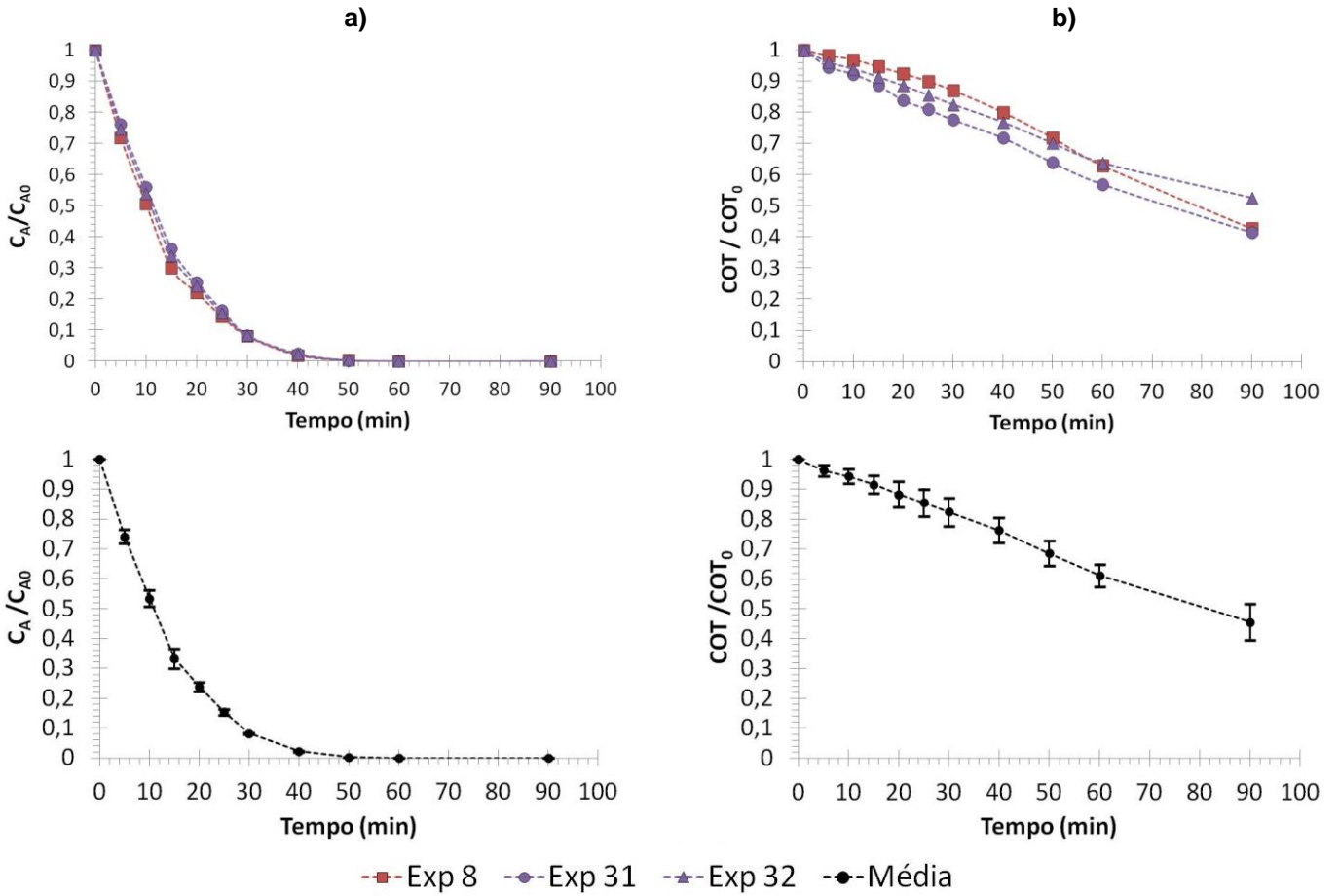


Figura 21 - Avaliação da reprodutibilidade no ponto central para os experimentos realizados com pH 4 e potência 75 W: 8 ( $C_{A0}=57,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=17,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 31 ( $C_{A0}=59,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=17,8 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 32 ( $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,5 \text{ mg L}^{-1}$ ).

A Tabela 12 mostra os resultados do erro calculado para a variação de  $C_A$  para cada tempo nos experimentos 8, 31 e 32 (pH 4, 75 W). A Tabela 13 mostra os resultados do erro calculado na variação de COT em função do tempo nesses experimentos.

Tabela 16 - Medidas de concentração de amicarbazona ( $C_A$ ) em função do tempo. Avaliação do erro experimental dos experimentos realizados com pH 4 e potência 75 W: 8 ( $C_{A0}=57,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=17,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 31 ( $C_{A0}=59,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=17,8 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 32 ( $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,5 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Exp.	Tempo (minutos)											
	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	90	
8	57,135	41,020	28,845	17,070	12,631	8,212	4,588	1,114	0,181	0,000	0,000	
31	58,378	44,490	32,734	21,158	14,763	9,590	4,884	1,455	0,147	0,000	0,000	
32	58,000	43,251	31,285	19,635	14,049	8,946	4,807	1,299	0,196	0,000	0,000	
$s_{xi}$	0,637	1,758	1,966	2,066	1,085	0,689	0,154	0,171	0,025	0,000	0,000	
$u_{xi}$	0,368	1,015	1,135	1,193	0,626	0,398	0,089	0,099	0,015	0,000	0,000	
$u_x$	2,108	$n = 3$										
$U_x$	4,863	$v_{eff} =$					7,9956	$k_{0,95} =$				
		2,3063										

$s_{xi}$  = desvio-padrão experimental de cada grupo de repetições em cada tempo de tratamento;  $u_{xi}$  = incerteza da medição;  $u_x$  = incerteza combinada;  $U_x$  = erro aleatório esperado da medida de  $C_A$  ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $v_{eff}$  = número de graus de liberdade efetivo,  $n$  = número de repetições em cada tempo de tratamento;  $k_{0,95}$  = coeficiente t-student (95%).

Tabela 17 - Medidas de COT em função do tempo. Avaliação do erro experimental dos experimentos realizados com pH 4 e potência 75 W: 8 ( $C_{A0}=57,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=17,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 31 ( $C_{A0}=59,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=17,8 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 32 ( $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,5 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Exp.	Tempo (minutos)											
	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	90	
8	29,927	29,400	29,000	28,327	27,653	26,923	26,040	23,950	21,483	18,803	12,743	
31	33,416	31,611	30,826	29,656	28,006	27,026	25,936	23,986	21,346	19,016	13,841	
32	31,900	30,655	29,970	29,150	28,260	27,295	26,314	24,520	22,350	20,335	16,750	
$s_{xi}$	1,750	1,109	0,914	0,671	0,305	0,192	0,195	0,319	0,544	0,830	2,070	
$u_{xi}$	1,010	0,640	0,527	0,387	0,176	0,111	0,113	0,184	0,314	0,479	1,195	
$u_x$	1,925						$n =$	3				
$U_x$	4,435						$v_{eff} =$	8,04003	$k_{0,95} =$	2,3040		

$s_{xi}$  = desvio-padrão experimental de cada grupo de repetições em cada tempo de tratamento;  $u_{xi}$  = incerteza da medição;  $u_x$  = incerteza combinada;  $U_x$  = erro aleatório esperado da medida de COT ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $v_{eff}$  = número de graus de liberdade efetivo,  $n$  = número de repetições em cada tempo de tratamento;  $k_{0,95}$  = coeficiente t-student (95%).

O erro aleatório experimental da medida de  $C_A$  ( $4,9 \text{ mg L}^{-1}$ ) e COT ( $4,4 \text{ mg L}^{-1}$ ) em função do tempo para os experimentos 8, 31 e 32 mostram que a metodologia e técnicas empregadas neste trabalho para a análise da degradação do pesticida amicarbazona é adequado quanto à reprodutibilidade; para esses experimentos os valores de incerteza de  $COT_0$  são maiores, atingindo 14,0% de erro aleatório, contra 8,4% da medida de  $CA_0$ .

A Figura 22 apresenta os valores de  $C_A/C_{A0}$  e de  $COT/COT_0$  em função do tempo, assim como as médias e os desvios-padrão, dos experimentos 22 ( $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), 43 ( $C_{A0}=59,2 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 44 ( $C_{A0}=61,7 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), realizados com pH 4 e potência da lâmpada 36 W.

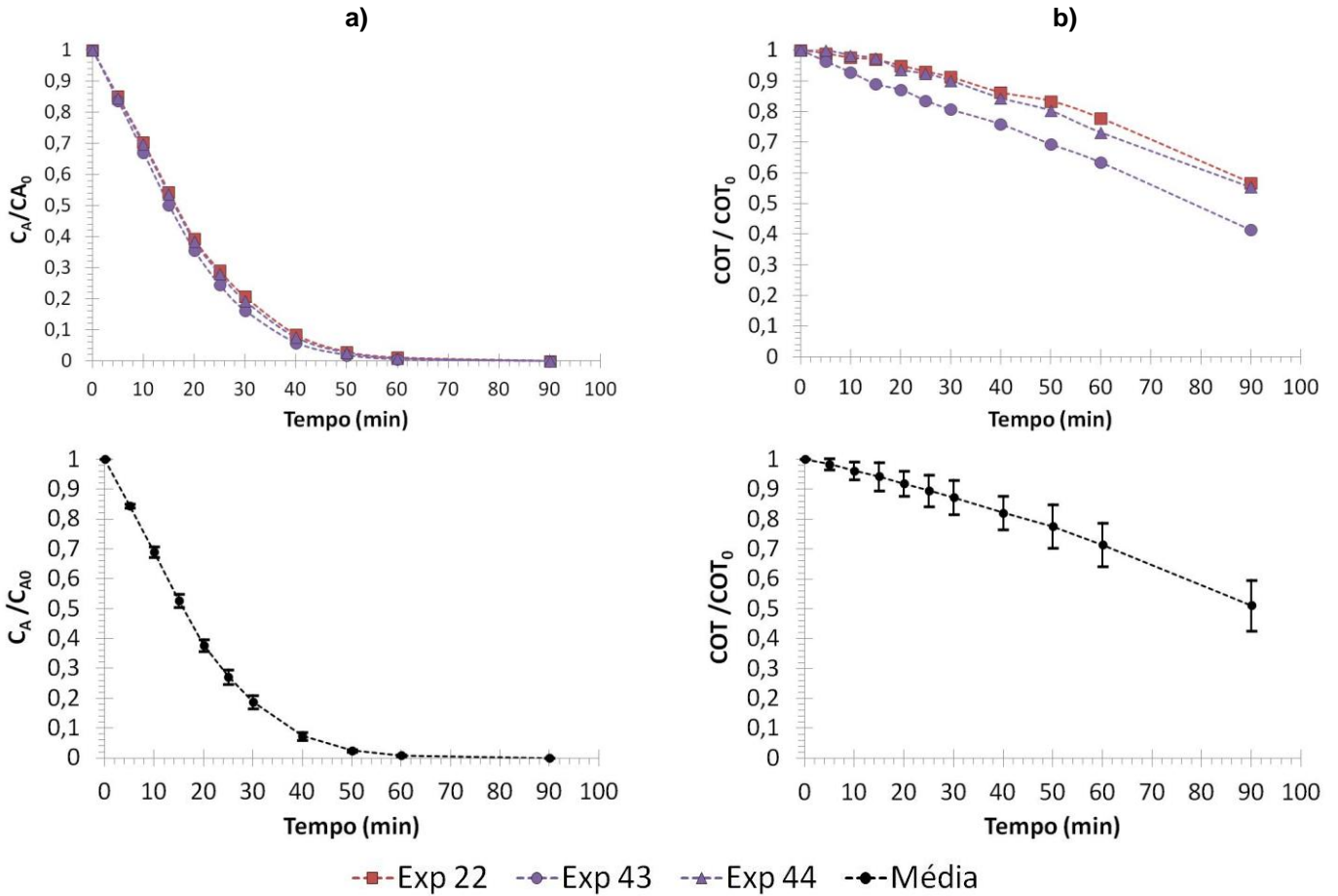


Figura 22 - Avaliação da reprodutibilidade no ponto central para os experimentos realizados com pH 4 e potência 36 W: 22 ( $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), 43 ( $C_{A0}=59,2 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 44 ( $C_{A0}=61,7 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ).

A Tabela 12 mostra os resultados do erro calculado para a variação de  $C_A$  para cada tempo nos experimentos 22, 43 e 44 (pH 4, 75 W). A Tabela 13 mostra os resultados do erro calculado na variação de COT em função do tempo nesses experimentos.

Tabela 18 - Medidas de concentração de amicarbazona ( $C_A$ ) em função do tempo. Avaliação do erro experimental dos experimentos realizados com pH 4 e potência 36 W: 22 ( $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), 43 ( $C_{A0}=59,2 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 44 ( $C_{A0}=61,7 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Exp.	Tempo (minutos)										
	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	90
22	59,648	50,738	41,961	32,464	23,407	17,319	12,345	5,071	1,760	0,682	0,000
43	59,413	49,743	39,816	29,835	21,151	14,563	9,661	3,508	1,148	0,341	0,000
44	60,258	50,984	41,982	32,306	23,186	16,893	11,652	4,574	1,599	0,521	0,000
$s_{xi}$	0,436	0,657	1,244	1,474	1,244	1,483	1,393	0,798	0,318	0,171	0,000
$u_{xi}$	0,252	0,379	0,718	0,851	0,718	0,856	0,804	0,461	0,183	0,098	0,000
$u_x$	1,897										
$U_x$	4,118										
	$n = 3$										
	$v_{eff} = 12,431$										
	$k_{0,95} = 2,1704$										

$s_{xi}$  = desvio-padrão experimental de cada grupo de repetições em cada tempo de tratamento;  $u_{xi}$  = incerteza da medição;  $u_x$  = incerteza combinada;  $U_x$  = erro aleatório esperado da medida de  $C_A$  ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $v_{eff}$  = número de graus de liberdade efetivo,  $n$  = número de repetições em cada tempo de tratamento;  $k_{0,95}$  = coeficiente t-student (95%).

Tabela 19 - Medidas de COT em função do tempo. Avaliação do erro experimental dos experimentos realizados com pH 4 e potência 36 W: 22 ( $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), 43 ( $C_{A0}=59,2 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 44 ( $C_{A0}=61,7 \text{ mg L}^{-1}$  e  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Exp.	Tempo (minutos)										
	0	5	10	15	20	25	30	40	50	60	90
22	31,779	31,439	30,984	30,799	30,174	29,544	28,974	27,389	26,486	24,704	17,999
43	31,298	30,133	29,033	27,828	27,258	26,143	25,238	23,743	21,698	19,838	12,958
44	32,250	32,222	31,710	31,375	30,210	29,770	29,045	27,215	25,885	23,610	17,855
$s_{xi}$	0,476	1,055	1,384	1,903	1,694	2,032	2,178	2,056	2,608	2,553	2,870
$u_{xi}$	0,275	0,609	0,799	1,099	0,978	1,173	1,257	1,187	1,506	1,474	1,657
$u_x$	3,847						$n = 3$				
$U_x$	8,103						$v_{eff} = 16,4094$		$k_{0,95} = 2,1064$		

$s_{xi}$  = desvio-padrão experimental de cada grupo de repetições em cada tempo de tratamento;  $u_{xi}$  = incerteza da medição;  $u_x$  = incerteza combinada;  $U_x$  = erro aleatório esperado da medida de COT ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $v_{eff}$  = número de graus de liberdade efetivo,  $n$  = número de repetições em cada tempo de tratamento;  $k_{0,95}$  = coeficiente t-student (95%).

O erro aleatório experimental da medida de  $C_A$  ( $4,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) e COT ( $8,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) para diferentes tempos para os experimentos 22, 43 e 44 mostram que a metodologia e técnicas empregadas neste trabalho para a análise da degradação do pesticida amicarbazona é adequado quanto à reprodutibilidade; para esses experimentos os valores de incerteza de  $COT_0$  são maiores, atingindo 25,5% de erro aleatório, maior em comparação aos valores de incerteza da medida de  $C_{A0}$  (6,9%).

### 5.3 AVALIAÇÃO DA FOTÓLISE EM SOLUÇÃO AQUOSA

#### 5.3.1 Fotólise em meio saturado com $O_2$

Foram realizados quatro experimentos (33, 34, 45 e 46) nas condições dos pontos centrais (Tabela 7) com a finalidade de avaliar a fotólise da amicarbazona em solução aquosa sob radiação UV, a diferentes potências da lâmpada e pH; nesses experimentos, manteve-se a alimentação de gás  $O_2$  99% através do reator à vazão de  $1 \text{ L min}^{-1}$ . A Figura 23 (a) mostra os valores de  $C_A/C_{A0}$  e  $COT/COT_0$  em função do tempo para esses experimentos. Pode-se observar que o pesticida é degradado por ação da radiação UV, com remoções de amicarbazona ao final de 90 minutos variando aproximadamente entre 25% e 40%. Por outro lado, o COT praticamente não foi influenciado pela radiação UV, isto é, a mineralização obtida, mesmo em meio saturado com oxigênio, é muito pequena no tempo do experimento (Figura 23 (b)). Observa-se também que a influência da potência elétrica da lâmpada e do pH não foi significativa.

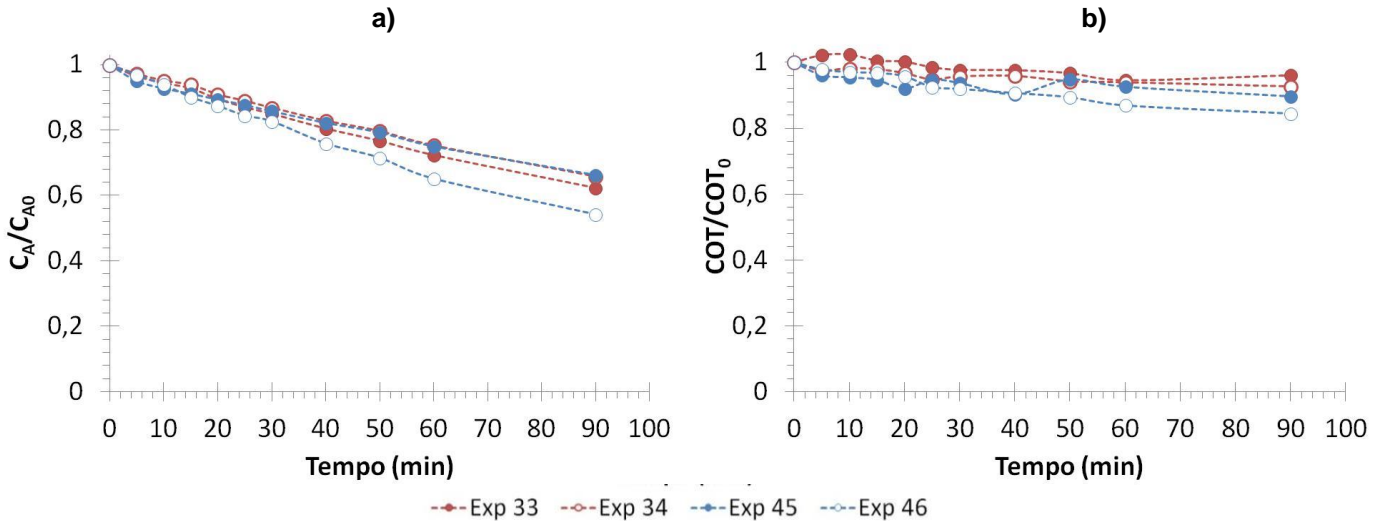


Figura 23 - Resultados dos ensaios de fotólise da ampicilina em meio saturado com O<sub>2</sub>. Experimentos 33 ( $C_{A0}=57,3 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, potência da lâmpada 75 W), 34 ( $C_{A0}=65,2 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, potência da lâmpada 75 W), 45 ( $C_{A0}=56,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, potência da lâmpada 36 W) e 46 ( $C_{A0}=60,8 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, potência da lâmpada 36 W).

### 5.3.2 Estudo da fotólise da ampicilina

O papel do oxigênio dissolvido durante a fotólise sob radiação UV foi analisado a partir dos experimentos 47 a 50, realizados borbulhando-se argônio na solução à vazão de  $1 \text{ L min}^{-1}$  (

Figura 24). Ao se borbulhar constantemente argônio na solução aquosa, o meio torna-se pobre em oxigênio dissolvido, inibindo as reações dependentes de oxigênio, como as dadas pelas eq. (62) até (64) que podem eventualmente ocorrer durante a fotólise direta, além das reações de propagação da oxidação em que o oxigênio dissolvido tem um papel essencial.



Os resultados de  $C_A/C_{A0}$  e  $COT/COT_0$  em função do tempo de irradiação são apresentados na

Figura 24. Pode se observar que o aumento de pH resultou em efeitos positivos quanto à degradação da ampicilina às duas potências da lâmpada empregadas e que a potência praticamente não exerceu influência sobre a evolução

de  $C_A/C_{A0}$ . Por outro lado, em 90 minutos de irradiação não se tem remoção do COT.

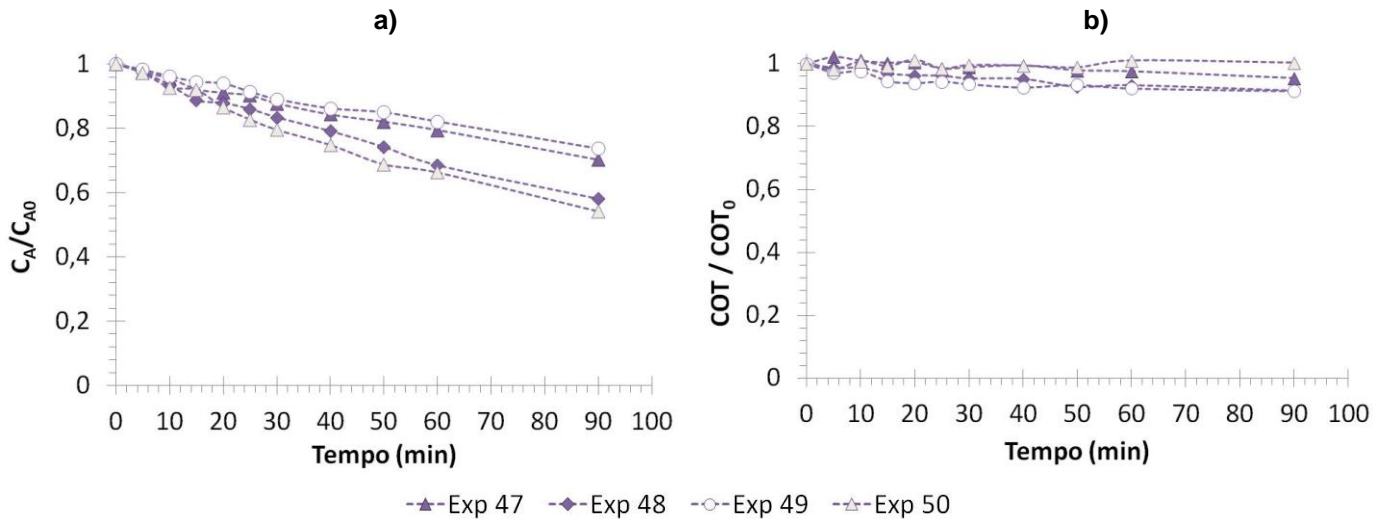


Figura 24 - Resultados dos ensaios de fotólise da ampicilina em meio anóxico na presença de argônio. Experimentos 47 ( $C_{A0}=66,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, potência da lâmpada 75 W), 48 ( $C_{A0}=67,4 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, potência da lâmpada 75 W), 49 ( $C_{A0}=62,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, potência da lâmpada 36 W) e 50 ( $C_{A0}=61,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, potência da lâmpada 36 W).

A Figura 25 apresenta a comparação entre os experimentos do ponto central nas mesmas condições de pH 4, potência 75 W e  $C_{A0}$  nominal de  $60 \text{ mg L}^{-1}$  realizados com  $O_3$  (experimentos 8, 31 e 32,  $\overline{C_{A0}} = 57,8 \pm 0,6 \text{ mg L}^{-1}$  e  $\overline{COT_0} = 31,7 \pm 1,7 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $O_2$  (experimento 33,  $C_{A0} = 57,3 \text{ mg L}^{-1}$  e  $COT_0 = 30,2 \text{ mg L}^{-1}$ ) e argônio (Ar) (experimento 47,  $C_{A0} = 66,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $COT_0 = 32,8 \text{ mg L}^{-1}$ ). Esta comparação deixa evidente o efeito mais significativo da reação com  $O_3/UV$  frente ao tratamento com radiação UV; nos experimentos 33 e 47 (tratamento UV) não houve praticamente remoção de COT para 30 minutos de tratamento (Figura 25 (b)); nos tempos mais prolongados (60 e 90 minutos) pode-se observar uma pequena diferença entre a degradação atingida no experimento com  $O_2$  (experimento 33,  $C_{A_{60 \text{ min}}} = 41,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $C_{A_{90 \text{ min}}} = 35,8 \text{ mg L}^{-1}$ ) e o experimento com Ar (experimento 47,  $C_{A_{60 \text{ min}}} = 37,4 \text{ mg L}^{-1}$  e  $C_{A_{90 \text{ min}}} = 33,8 \text{ mg L}^{-1}$ ).

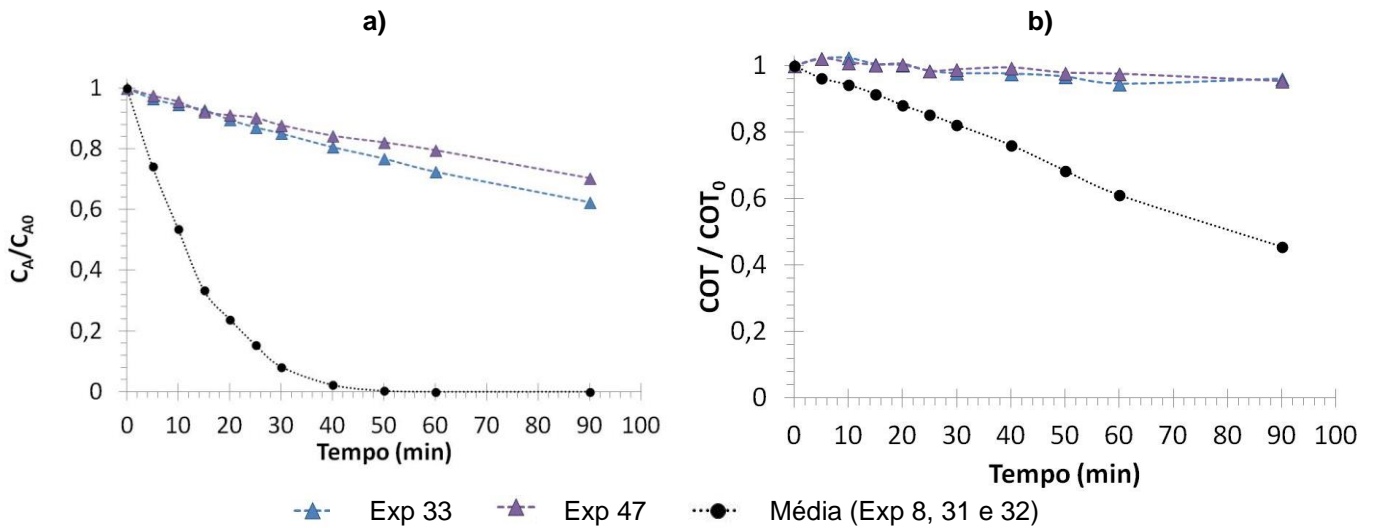


Figura 25- Resultados dos ensaios de fotólise da ampicarbazona em pH 4 e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 8, 31 e 32 ( $O_3+O_2$ ,  $[O_3] = 17,9 \pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_{A0} = 59,8 \pm 0,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 33 ( $O_2$ ,  $C_{A0} = 57,3 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 47 ( $Ar$ ,  $C_{A0} = 66,5 \text{ mg L}^{-1}$ ).

A Figura 26 compara os experimentos do ponto central nas mesmas condições de pH 10, potência 75 W e  $C_{A0}$  nominal de  $60 \text{ mg L}^{-1}$  realizados com  $O_3$  (experimentos 1, 29 e 30,  $\overline{C_{A0}} = 58,6 \pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $\overline{COT_0} = 31,1 \pm 0,8 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $O_2$  (experimento 34,  $C_{A0} = 67,4 \text{ mg L}^{-1}$  e  $COT_0 = 33,9 \text{ mg L}^{-1}$ ) e argônio ( $Ar$ ) (experimento 48,  $C_{A0} = 67,4 \text{ mg L}^{-1}$  e  $COT_0 = 33,9 \text{ mg L}^{-1}$ ). Assim como apresentado na Figura 25, é evidente o efeito mais significativo da reação com  $O_3/UV$  frente ao tratamento com radiação UV.

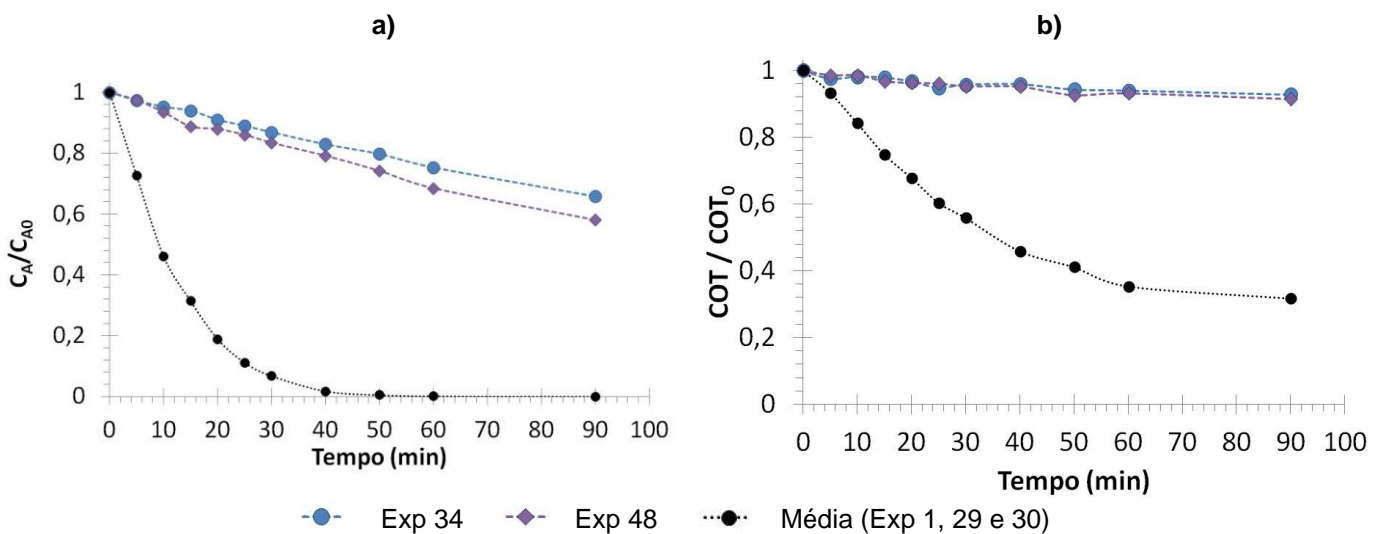


Figura 26 - Resultados dos ensaios de fotólise da ampicarbazona em pH 10 e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 1, 29 e 30 ( $O_3+O_2$ ,  $[O_3] = 18,0 \pm 0,3 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\overline{C_{A0}} = 58,6 \pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), 34 ( $O_2$ ,  $C_{A0} = 65,2 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 48 ( $Ar$ ,  $C_{A0} = 67,4 \text{ mg L}^{-1}$ ).



A Figura 27 compara os experimentos do ponto central nas mesmas condições de pH 4, potência 36 W e  $C_{A0}$  nominal de  $60 \text{ mg L}^{-1}$  realizados com  $O_3$  (experimentos 22, 43 e 44,  $\overline{C_{A0}}=59,8\pm 0,4 \text{ mg L}^{-1}$  e  $\overline{COT_0}=31,8\pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $O_2$  (experimento 45,  $C_{A0}=56,6 \text{ mg L}^{-1}$  e  $COT_0=31,1 \text{ mg L}^{-1}$ ) e argônio (Ar) (experimento 49,  $C_{A0}=62,6 \text{ mg L}^{-1}$  e  $COT_0=31,9 \text{ mg L}^{-1}$ ). Nota-se o efeito mais significativo da reação no processo  $O_3/UV$  frente ao tratamento com apenas com radiação UV.

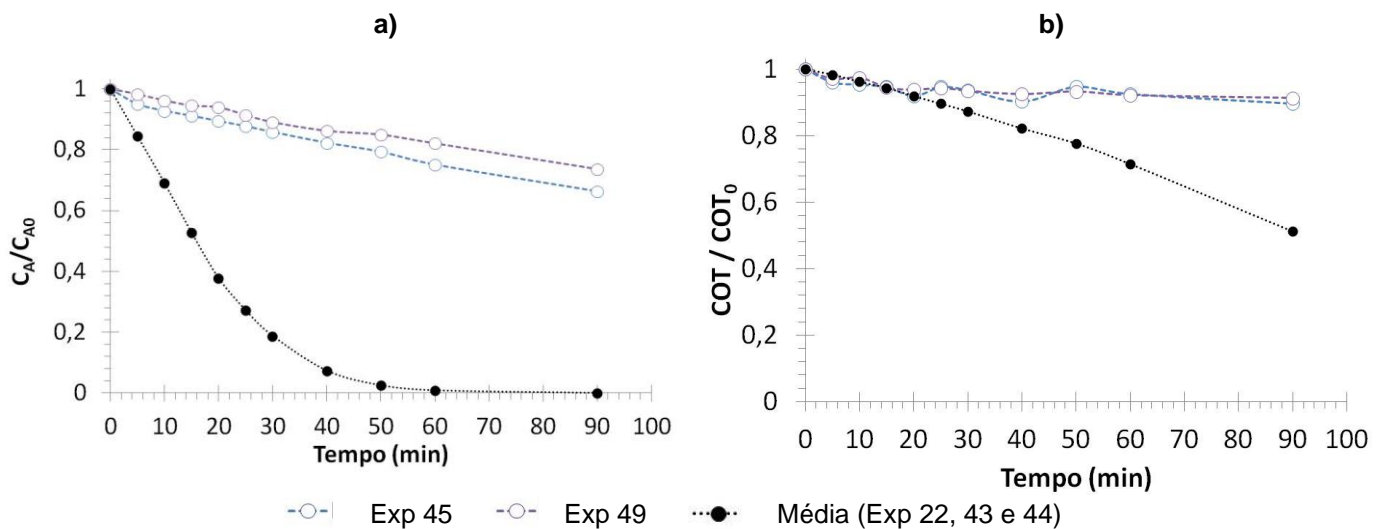


Figura 27 - Resultados dos ensaios de fotólise da amicarbazona em pH 4 e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 22, 43 e 44 ( $O_3+O_2$ ,  $[O_3]=18,4\pm 0,8 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\overline{C_{A0}}=59,8\pm 0,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 45 ( $O_2$ ,  $C_{A0}=56,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 49 (Ar,  $C_{A0}=62,6 \text{ mg L}^{-1}$ ).

A Figura 28 compara os experimentos do ponto central realizados em pH 10, potência 36 W e  $C_{A0}$  nominal de  $60 \text{ mg L}^{-1}$  realizados com  $O_3$  (experimentos 15, 41 e 42,  $\overline{C_{A0}}=57,3\pm 0,2,1 \text{ mg L}^{-1}$  e  $\overline{COT_0}=29,8\pm 2,5 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $O_2$  (experimento 46,  $C_{A0}=61,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $COT_0=31,8 \text{ mg L}^{-1}$ ) e argônio (Ar) (experimento 50,  $C_{A0}=61,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $COT_0=31,8 \text{ mg L}^{-1}$ ). Nota-se o efeito mais significativo da reação no processo  $O_3/UV$  frente ao tratamento com apenas radiação UV. Diferentemente ao encontrado nos experimentos de fotólise em condições de pH 4 e 75 W (Figura 26), pH 10 e 75 W (Figura 27) e pH 4 e 36 W (Figura 28), neste caso observa-se pequeno efeito de remoção de COT por fotólise no experimento 46 (em presença de  $O_2$ ) e diferente ao observado no experimento 50 (meio anóxico), que não apresenta remoção de COT; nas condições do experimento 46 (pH 4, 36 W e  $C_{A0}=60,8 \text{ mg L}^{-1}$ ), a velocidade de degradação do pesticida amicarbazona é consideravelmente maior do que nas outras condições de fotólise estudadas.



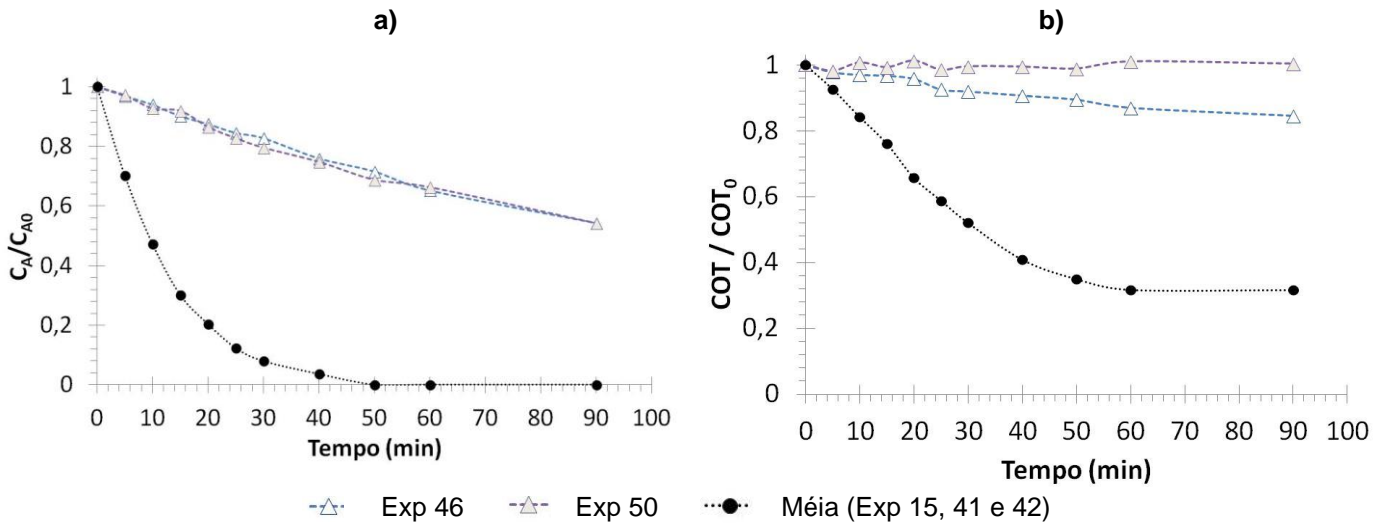


Figura 28- Resultados dos ensaios de fotólise da amicarbazona em pH 10 e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 15, 41 e 42 ( $O_3+O_2$ ,  $[O_3] = 18,2 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $C_{A0} = 57,3 \pm 2,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), 46 ( $O_2$ ,  $C_{A0} = 60,8 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 50 ( $Ar$ ,  $C_{A0} = 61,5 \text{ mg L}^{-1}$ ).

#### 5.4 AVALIAÇÃO DO EFEITO DO $O_3$ NA AUSÊNCIA DE RADIAÇÃO UV

Para avaliação da degradação da amicarbazona pela ação do  $O_3$  na ausência de radiação UV, foram realizados os experimentos 35 ( $C_{A0} = 59,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 36 ( $C_{A0} = 58,4 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10). Os resultados da Figura 29 (a) mostram que o pH exerce pequena influência em tempos curtos de tratamento (5 a 25 minutos), com maior velocidade de degradação em pH 10; nos dois casos, a remoção do pesticida foi praticamente total após 50 minutos de tratamento. A Figura 29 (b) mostra o efeito do aumento de pH na remoção de COT, com uma diferença de velocidade de reação evidente, onde o experimento 36 apresenta velocidades de reação de pseudo primeira ordem e o experimento 35 aparentemente de ordem 0; no final de 90 minutos, obtiveram-se degradações mas próximas de COT, obtiveram-se 61,9% e 75,6% de mineralização para os experimentos 35 (pH 4) e 36 (pH 10), respectivamente.

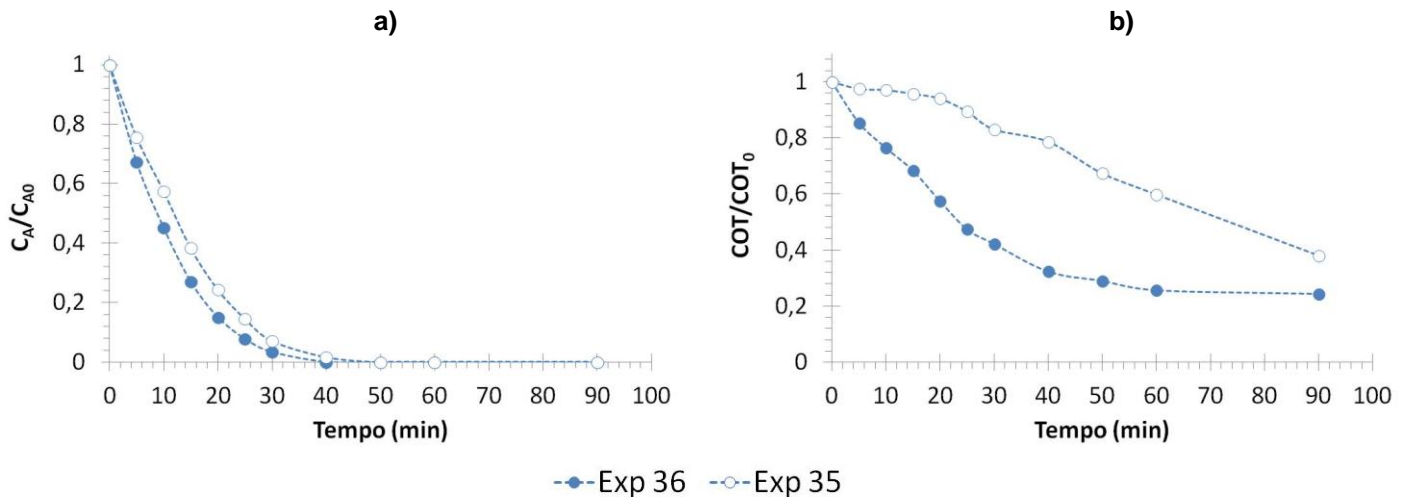


Figura 29- Resultados dos ensaios de degradação da amicarbazona por ação do ozônio na ausência de radiação UV. Experimentos 35 ( $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 36 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10).

Na Figura 30 comparam-se os resultados dos experimentos de degradação da amicarbazona por ação do ozônio na ausência de radiação UV, experimento 35 ( $[O_3]=17,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $COT_0=31,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4), com a média dos resultados dos experimentos do ponto central 22, 43 e 44 ( $\overline{[O_3]}=18,4\pm 0,8 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\overline{C_{A0}}=59,8\pm 0,4 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\overline{COT_0}=31,8\pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, 36 W) e a média dos resultados dos experimentos 8, 31 e 32 ( $\overline{[O_3]}=19,9\pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\overline{C_{A0}}=59,8\pm 0,4 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\overline{COT_0}=31,8\pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, 75 W). Em pH 4 não se observam comportamentos muito diferentes nos tratamentos com ozônio não irradiado e irradiados, independentemente da potência radiante da fonte empregada.

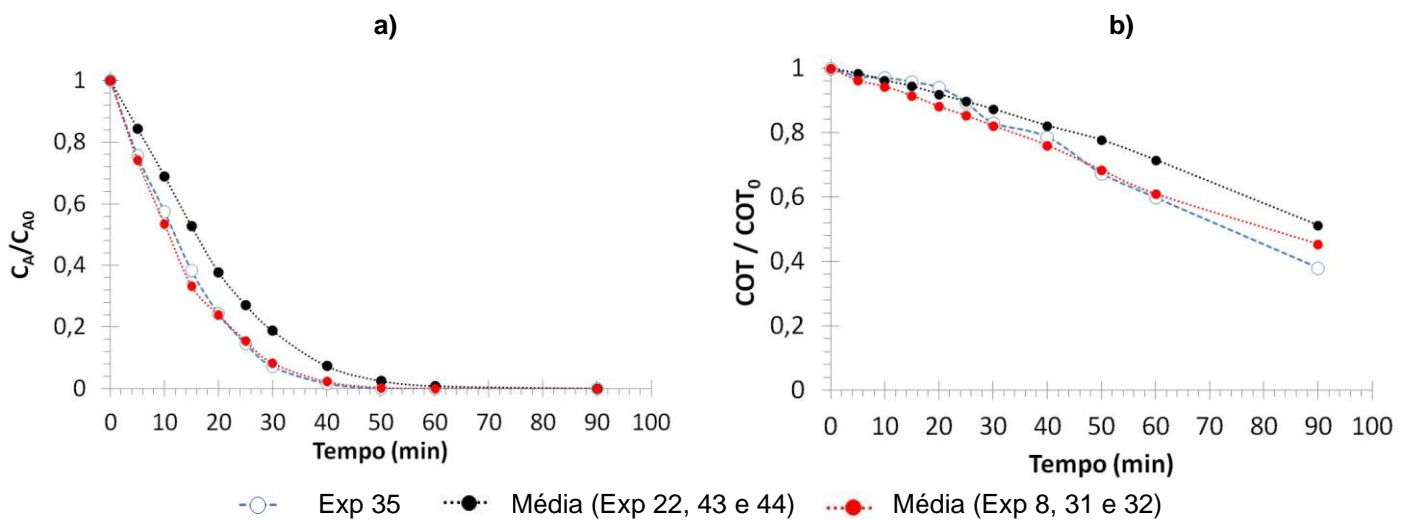


Figura 30 - Resultados do experimento 35 ( $[O_3]=17,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $COT_0=31,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), comparado com a média dos resultados dos experimentos 22, 43 e 44 ( $\overline{[O_3]}=18,4\pm 0,8 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\overline{C_{A0}}=59,8\pm 0,4 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\overline{COT_0}=31,8\pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, 36 W) e com a média dos resultados dos experimentos 8, 31 e 32 ( $\overline{[O_3]}=19,9\pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\overline{C_{A0}}=59,8\pm 0,4 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\overline{COT_0}=31,8\pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, 75 W).

Na Figura 31 são comparados os resultados dos experimentos de degradação da amicarbazona por ação do ozônio na ausência de radiação UV, experimento 36 ( $[O_3]=17,7 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $COT_0=30,2 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), com a média dos resultados dos experimentos do ponto central 15, 41 e 42 ( $\overline{[O_3]}=18,2\pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\overline{C_{A0}}=57,3\pm 2,1 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\overline{COT_0}=29,8\pm 2,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 36 W) e a média dos resultados dos experimentos 1, 29 e 30 ( $\overline{[O_3]}=18,0\pm 0,3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\overline{C_{A0}}=58,6\pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\overline{COT_0}=31,1\pm 0,8 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 75 W). Mesmo em pH 10, também não se distinguem comportamentos muito diferentes, exceto para a remoção de COT, mais acentuada e rápida no sistema irradiado.

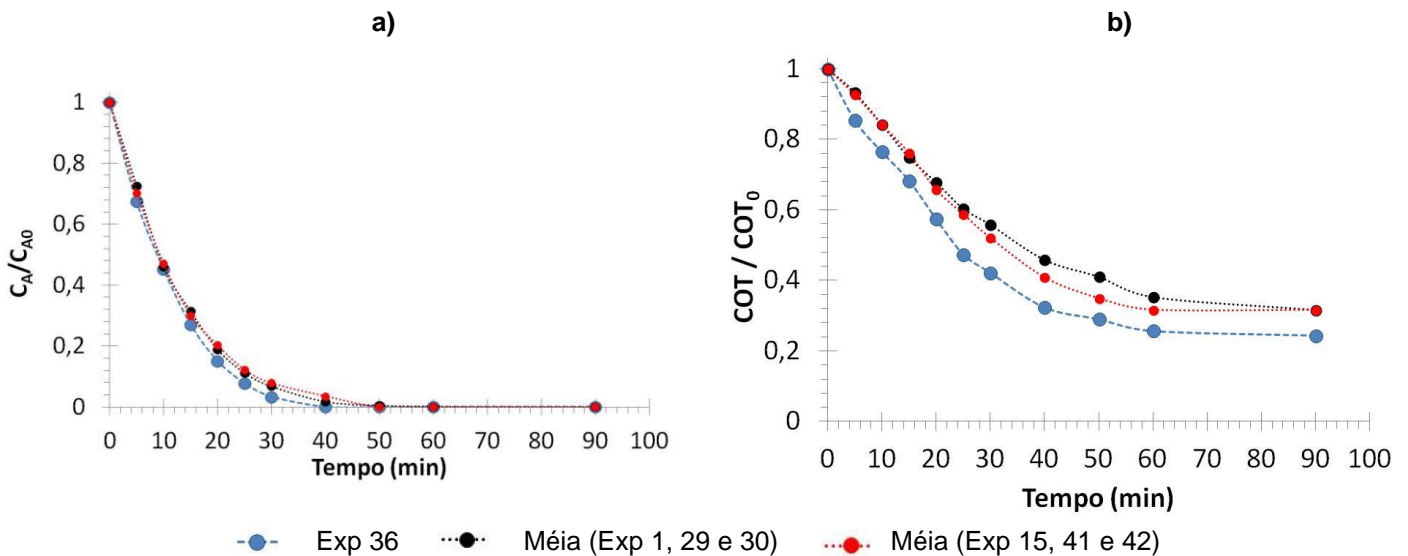


Figura 31 - Resultados do experimento 36 ( $[O_3]=17,7 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $COT_0=30,2 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), comparado com a média dos resultados dos experimentos 15, 41 e 42 ( $\overline{[O_3]}=18,2\pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\overline{C_{A0}}=57,3\pm 2,1 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\overline{COT_0}=29,8\pm 2,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 36 W) e com a média dos resultados dos experimentos 1, 29 e 30 ( $\overline{[O_3]}=18,0\pm 0,3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\overline{C_{A0}}=58,6\pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $\overline{COT_0}=31,1\pm 0,8 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 75 W).

## 5.5 ENSAIOS DE HIDRÓLISE DA AMICARBAZONA

Para avaliação da hidrólise da amicarbazona realizaram-se os experimentos 37 ( $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 38 ( $C_{A0}=56,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), em meio saturado de  $O_2$ ; e os experimentos 39 ( $C_{A0}=58,7 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 40 ( $C_{A0}=59,3 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), em meio isento de oxigênio, no qual se borbulhou argônio (Ar) ao longo de todo o tempo. Os resultados da Figura 32 permitem afirmar que não ocorre hidrólise da amicarbazona nos dois pH estudados ao longo dos 90 minutos de duração dos

ensaios. Esse fato permite concluir que a degradação do amicarbazona observada durante os tratamentos de UV e UV/O<sub>3</sub> nos experimentos realizados neste trabalho não tem interferência da hidrólise. Pode-se dizer também que a amicarbazona é estável em meio aquoso saturado com oxigênio, em qualquer dos valores de pH estudados.

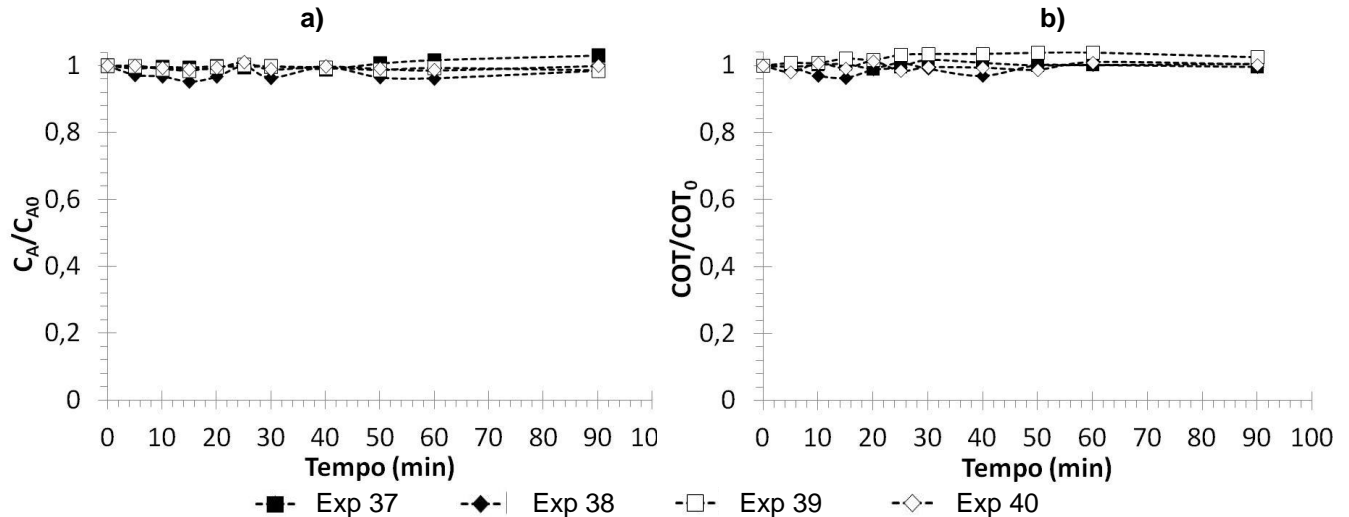


Figura 32 - Resultados dos ensaios de hidrólise da amicarbazona. Experimentos 37 ( $C_{A0}=59,6$  mg L<sup>-1</sup>, pH 4, O<sub>2</sub>), 38 ( $C_{A0}=56,5$  mg L<sup>-1</sup>, pH 10, O<sub>2</sub>), 39 ( $C_{A0}=58,7$  mg L<sup>-1</sup>, pH 4, Ar) e 40 ( $C_{A0}=59,3$  mg L<sup>-1</sup>, pH 10, Ar).

## 5.6 ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE AMICARBAZONA EM SOLUÇÃO AQUOSA: PROJETO EXPERIMENTAL

Apresentam-se e discutem-se a seguir os resultados dos experimentos do planejamento experimental Doehlert (Figura 18 e Tabelas 6 e 8) para estudo da degradação do pesticida amicarbazona em solução aquosa, para diferentes concentrações de ozônio, pesticida e pH agrupados de acordo com a potência da lâmpada empregada.

A Figura 33 (a) apresenta os resultados de concentração de amicarbazona em função do tempo para os experimentos empregando potência da lâmpada de 75 W (experimentos 1 a 14); a Figura 33 (b) apresenta os resultados para lâmpada de 36 W (experimentos 15 a 28).

Figura 34 (a) e 34 (b) apresentam os resultados de COT em função do tempo correspondentes. É possível observar que a degradação do amicarbazona é rápida,

tendo sido possível obter concentrações abaixo do limite de detecção da técnica cromatográfica ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ). É possível discernir também a influência do pH e da concentração de ozônio de entrada quanto à taxa de degradação.

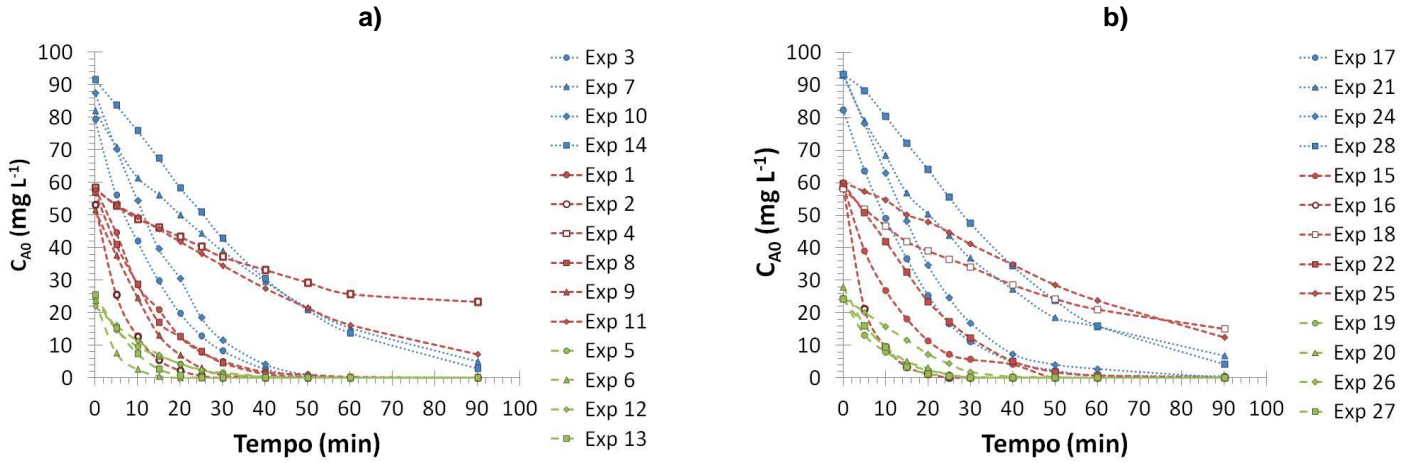


Figura 33 - Resultados de concentração de ampicarbazona ( $C_A$ ) em função do tempo para os experimentos do planejamento Doehlert. a) Experimentos 1 a 14 (lâmpada de 75 W). b) Experimentos 15 a 28 (lâmpada de 36 W). Condições dos experimentos conforme a Figura 18 e Tabela 8.

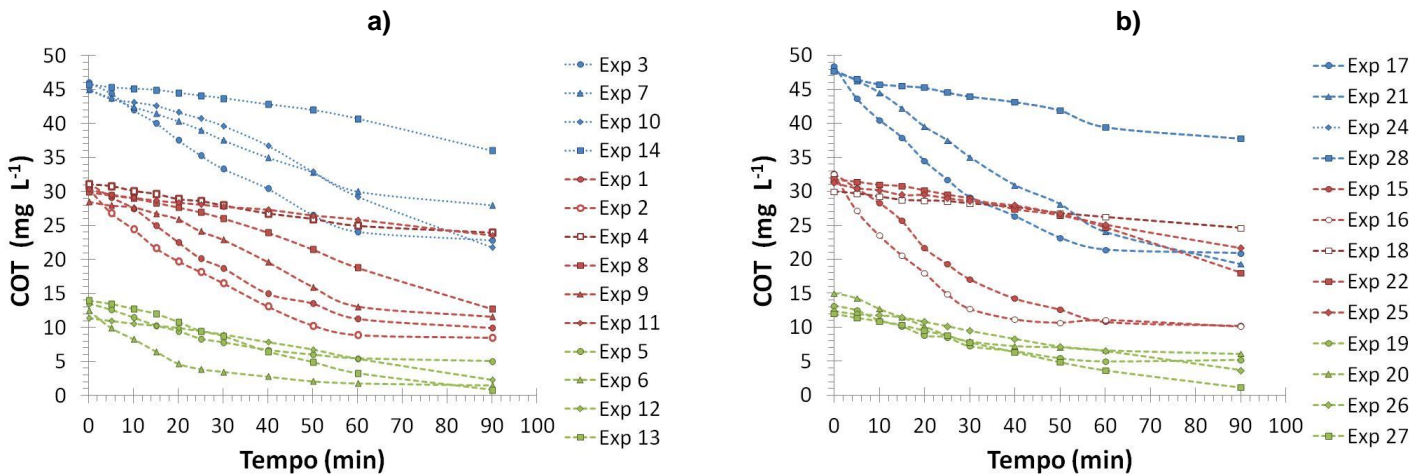


Figura 34 - Resultados de  $COT$  em função do tempo para os experimentos do planejamento Doehlert. a) Experimentos 1 a 14 (lâmpada de 75 W). b) Experimentos 15 a 28 (lâmpada de 36 W). Condições dos experimentos conforme a Figura 18 e Tabela 8.

### 5.6.1 Experimentos realizados com concentração inicial de amicarbazona constante

#### 5.6.1.1 Concentração inicial de amicarbazona no nível superior do planejamento experimental Doehlert ( $\overline{C_{A0}} = 88,5 \pm 5,3 \text{ mg L}^{-1}$ )

##### 5.6.1.1.1 Experimentos realizados com lâmpada de 75 W

A partir da Figura 35 (a) pode-se observar que o pH apresentou pequena influência no histórico de degradação da amicarbazona, embora a remoção de COT (mineralização) tenha sido nitidamente favorecida em pH 10, o que está associado ao papel dos radicais hidroxila em meio básico e está de acordo com o mecanismo de ataque via indireta (BELTRÁN, 2004).

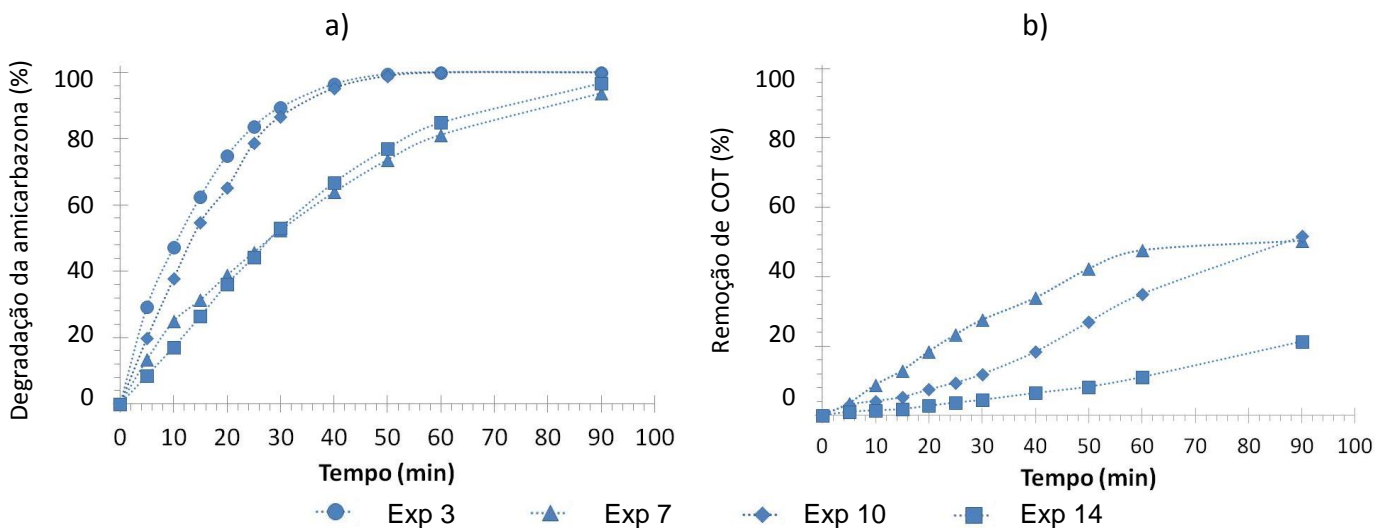


Figura 35 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração inicial de amicarbazona no nível superior e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 3 ( $C_{A0}=79,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 7 ( $C_{A0}=87,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=10,8 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 10 ( $C_{A0}=87,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 14 ( $C_{A0}=91,7 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4).

O fluxo mássico de alimentação de ozônio na entrada do reator apresentou forte influência positiva sobre a degradação do pesticida e remoção de COT. Por exemplo, para um tempo de 30 minutos, nos experimentos 3 e 10 (concentrações de ozônio na entrada iguais de aproximadamente  $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) obtiveram-se remoções de amicarbazona iguais a 89,4% e 86,7%, respectivamente; para os experimentos 7 e 14 (concentrações de ozônio na entrada de aproximadamente  $11 \text{ mg L}^{-1}$ ) obtiveram-se remoções de amicarbazona de apenas 53,1% e 52,5%, respectivamente. Deve-se ressaltar-se, porém, que pode haver efeito das diferentes concentrações iniciais

de amicarbazona, já que para esses experimentos houve diferenças importantes em relação aos valores nominais do planejamento Doehlert. Nos experimentos 3 e 10 atingiram-se remoções finais de *COT* iguais a 48,7% e 48,6%, respectivamente. Como esperado, com o aumento da quantidade de ozônio alimentada, em um mesmo pH, ocorre maior remoção tanto de amicarbazona como de *COT*. Sendo baixa ou alta a concentração de ozônio a degradação de amicarbazona é efetiva, porém para alcançar a mineralização dos subprodutos formados é necessário maior consumo de ozônio, já que os subprodutos formados a partir do pesticida mostram ser de difícil degradação. Em pH maior a taxa de mineralização é maior, já que o ataque ocorre predominantemente pela ação de radicais hidroxila (via indireta).

#### 5.6.1.1.2 Experimentos realizados com lâmpada de 36 W

A partir da Figura 36 (a) pode-se observar o efeito positivo do aumento da concentração de  $O_3$  no gás alimentado ao reator sobre a remoção do herbicida amicarbazona e também com relação à remoção de *COT*. Nos experimentos 17 e 24, realizados com  $[O_3]$  em torno de 23,1 mg L<sup>-1</sup> e 23,9 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, obteve-se maior velocidade de degradação que nos experimentos 21 e 28, embora a remoção da amicarbazona ao final de 90 minutos tenha sido alta em todos os casos (99,4%, 100%, 92,6% e 95,4%, respectivamente).

O efeito do aumento de pH sobre a remoção de amicarbazona foi mais importante apenas para os experimentos realizados com menor  $[O_3]$  à entrada do reator; por outro lado, é nítido o efeito do aumento do pH no sentido de promover a mineralização. É possível observar que para um tempo de 30 minutos de tratamento, nos experimentos 17 (pH 10) e 24 (pH 4), realizados com concentrações de entrada de ozônio em torno de 23 mg L<sup>-1</sup>, obtiveram-se remoções de amicarbazona próximas (86,3% e 81,9%, respectivamente), mas no caso da remoção de *COT* os valores foram distantes (39,8% e 15,5%, respectivamente). Da mesma forma e nesse mesmo tempo, para os experimentos 21 (pH 10) e 28 (pH 4), realizados com  $[O_3]$  em torno de 11 mg L<sup>-1</sup>, obtiveram-se valores de remoção de amicarbazona de 60,4% e 49,0%, respectivamente, e de remoções de *COT* de 26,7% e 7,8%, respectivamente.

Não se observaram diferenças significativas quanto à degradação da amicarbazona e à remoção de *COT* entre os experimentos realizados com lâmpadas



de 75 W (experimentos 3, 7, 10 e 14) e 36 W (experimentos 17, 21, 24 e 28) (Figura 36).

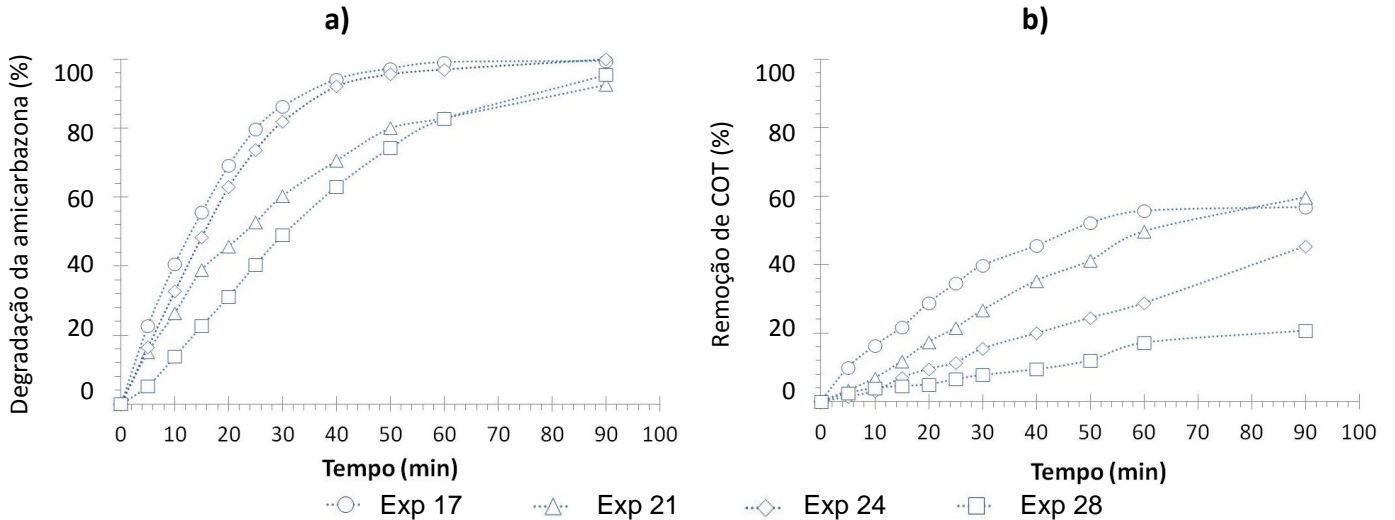


Figura 36- Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração inicial de amicarbazona no nível superior e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 17 ( $C_{A0}=82,3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=23,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 21 ( $C_{A0}=93,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,3 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 24 ( $C_{A0}=93,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=23,9 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 28 ( $C_{A0}=93,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4).

#### 5.6.1.2 Concentração inicial de amicarbazona no ponto central do planejamento experimental Doehlert ( $\bar{C}_{A0} = 57,5 \pm 2,6 \text{ mg L}^{-1}$ )

##### 5.6.1.2.1 Experimentos realizados com lâmpada de 75 W

Nos experimentos 4 e 11 (Figura 37), realizados a concentrações de alimentação de ozônio de aproximadamente  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , o aumento do pH apresentou influência negativa quanto à taxa de remoção de COT, sugerindo que a degradação do pesticida tenha sido retardada em maior pH devido à decomposição do ozônio nessas condições e formação insuficiente de radicais hidroxila, de modo que o ataque de ozônio molecular via direta, em pH 4, mostrou-se mais favorável. No tempo de remoção de 20 minutos, por exemplo, nos experimentos 4 e 11 obtiveram-se remoções de amicarbazona de 25,7% e 27,8%, respectivamente, e o efeito prejudicial do pH em meio básico começa a ficar mais evidente a partir de aproximadamente 30 minutos. Deve-se observar que a remoção de COT nessas condições é pequena, como mostra a Figura 37 (b).



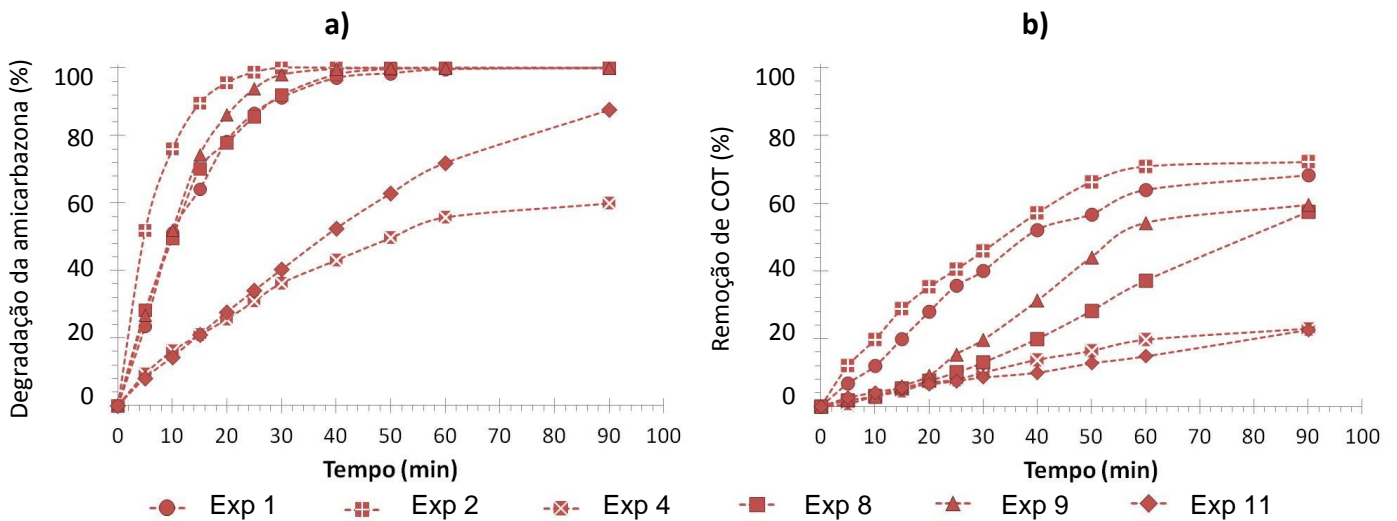


Figura 37 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração inicial de amicarbazona no ponto central e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 1 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 2 ( $C_{A0}=53,2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=31,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 4 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,3 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 8 ( $C_{A0}=57,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=17,4 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4), 9 ( $C_{A0}=51,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=30,9 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 11 ( $C_{A0}=57,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4).

Quando se aumenta a vazão de entrada de ozônio, porém, não houve diferença importante de desempenho para experimentos realizados a diferentes pH. Por exemplo, para os experimentos 1 e 8 (concentração de entrada de ozônio de aproximadamente  $18 \text{ mg L}^{-1}$ ) obtiveram-se remoções de 70,6% e 77,9%; nesse caso, é notável a influência do pH quanto à taxa de remoção de COT (Figura 37 (b)), muito superior em pH 10.

Já para os experimentos 2 e 9 (concentração de entrada de ozônio de aproximadamente  $30 \text{ mg L}^{-1}$ ) obtiveram-se remoções de amicarbazona de 86,2% e 95,6%, evidenciando a influência da vazão de oxidante e do pH e sua interação. Mais uma vez nota-se o efeito positivo do aumento de pH quanto à oxidação dos subprodutos de degradação da amicarbazona. Para o tempo de tratamento de 50 minutos, na Figura 37 (a) pode-se observar que nos experimentos 1, 4, 8 e 9 o aumento do pH apresenta influência positiva quanto à remoção de COT; nos experimentos 1 e 2, realizados com pH 10, atingiram-se maiores remoções (56,7% e 66,2%, respectivamente), em comparação aos experimentos 8 e 9 realizados com pH 4 (28,2% e 44,0% de remoção de COT, respectivamente), ficando em evidência que a velocidade de remoção de COT é influenciada pelas vias direta e indireta de decomposição do ozônio (BELTRÁN, 2004). Para os experimentos 4 e 11,

realizados com baixa concentração de ozônio à entrada do reator, o aumento de pH não influenciou a remoção de COT.

#### 5.6.1.2.2 Experimentos realizados com lâmpada de 36 W

Pode-se observar que a interação do pH e da concentração de entrada de  $O_3$  apresentou influência na velocidade de remoção de COT, como se pode observar para os experimentos realizados com pH 4 e concentrações de entrada de  $O_3$  baixas (Figura 38), como é o caso dos experimentos 22 e 25 (pH 4, concentração de  $O_3$  de  $18,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $4,6 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente) e 18 (pH 10, concentração de  $O_3$  de  $4,4 \text{ mg L}^{-1}$ ). Nos experimentos 22, 25 e 18 obtiveram-se remoções de COT similares em 50 minutos, com remoções de COT ao final de 90 minutos de 43,4%, 30,7% e 17,9%, respectivamente. A

Figura 38 (a) mostra que existe efeito positivo do pH na velocidade de degradação da amicarbazona, de forma que os experimentos realizados com pH 10 apresentaram maior velocidade de degradação que os realizados com pH 4.

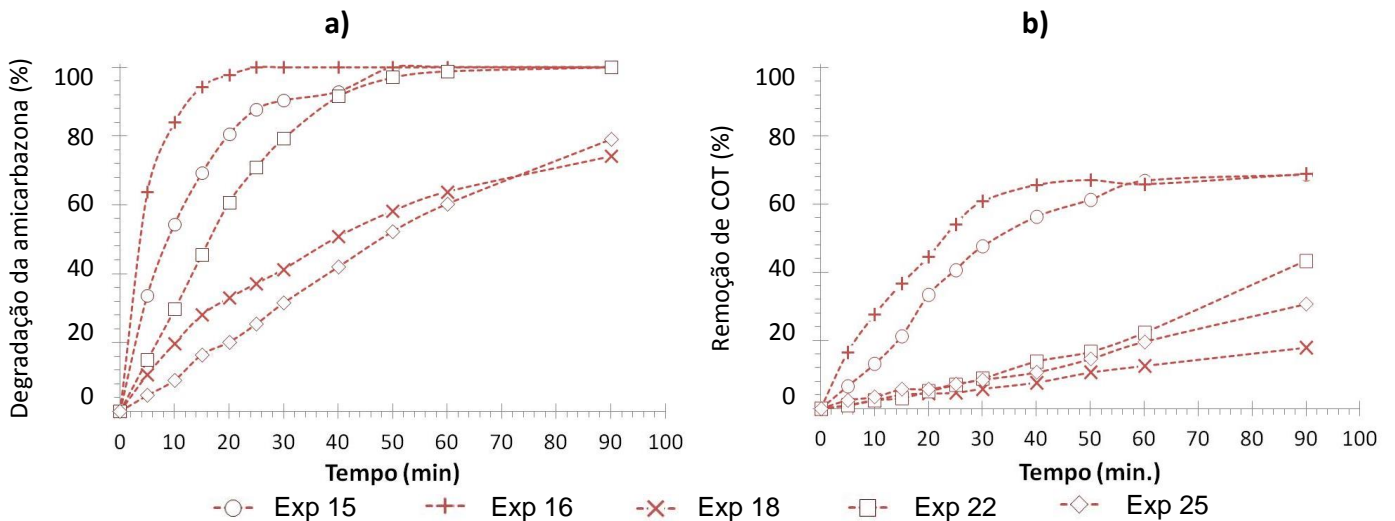


Figura 38 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração inicial de amicarbazona no ponto central e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 15 ( $C_{A0}=59,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,4 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 16 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=30,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 18 ( $C_{A0}=58,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,4 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 22 ( $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 25 ( $C_{A0}=60,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4).

Nos experimentos em que se combinaram maior concentração de  $O_3$  e pH altos se obtiveram as maiores degradações de amicarbazona no menor tempo, como é o caso dos experimentos 16 ( $[O_3]=30,1 \text{ mg L}^{-1}$  e pH=10), em que se atingiu remoção de amicarbazona de 97,8% nos primeiros 20 minutos de tratamento, do

experimento 15 ( $[O_3]=18,4 \text{ mg L}^{-1}$  e  $\text{pH}=10$ ), no qual se atingiu remoção de amicarbazona de 80,5% após 20 minutos; e do experimento 22 ( $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $\text{pH}=4$ ), com 60,7% de remoção nesse mesmo tempo de tratamento. Observa-se também que nos experimentos 15 e 16 obteve-se também remoção de COT mais acentuada e mais rápida.

Não se observaram efeitos significativos do aumento da potência elétrica da lâmpada quanto à degradação de amicarbazona e remoção de COT.

### 5.6.1.3 Concentração inicial de amicarbazona no nível inferior do planejamento experimental Doehlert ( $\overline{C_{A0}} = 24,7 \pm 1,6 \text{ mg L}^{-1}$ )

#### 5.6.1.3.1 Experimentos realizados com lâmpada de 75 W

A partir da Figura 39, pode-se observar que o pH apresentou pequena influência na velocidade de degradação da amicarbazona, que foi praticamente total após aproximadamente 40 minutos em todos esses experimentos. No caso da remoção de COT, as diferenças mais significativas ocorreram para o experimento 6, realizado em pH 10, mostrando uma pequena dependência na remoção por parte de uma concentração de  $O_3$  de entrada maior em meio básico.

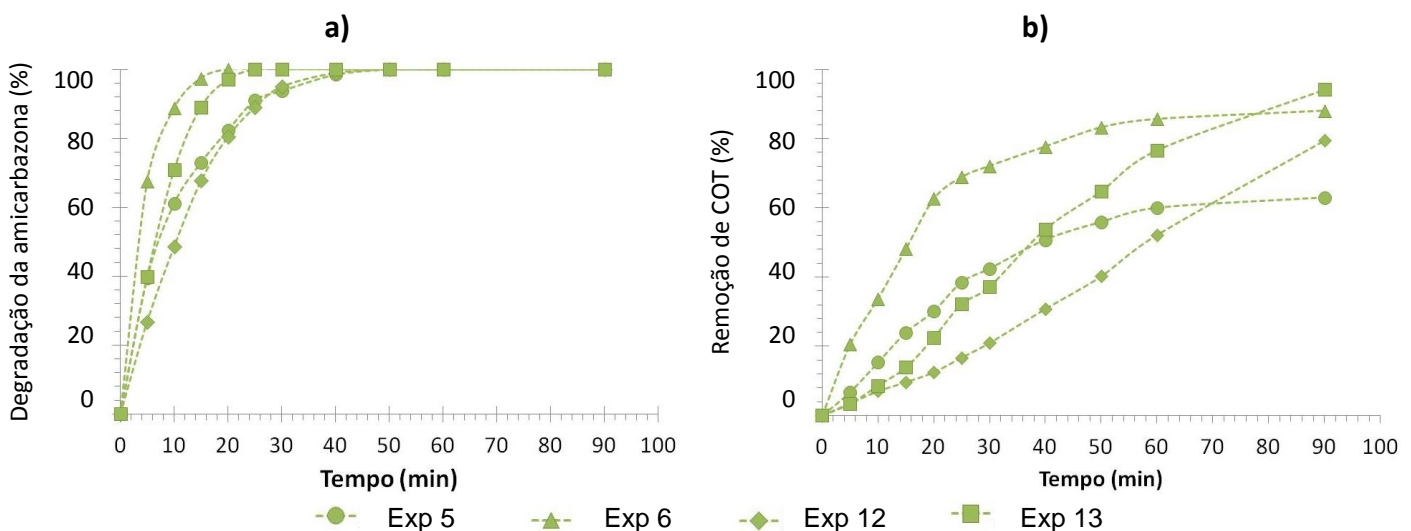


Figura 39- Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração inicial de amicarbazona no nível inferior e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 5 ( $C_{A0}=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} 10$ ), 6 ( $C_{A0}=23,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} 10$ ), 12 ( $C_{A0}=22,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} 4$ ) e 13 ( $C_{A0}=25,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} 4$ ).

Os efeitos do aumento da concentração de  $O_3$  também são evidentes na degradação de amicarbazona, que ocorreu com maior taxa e atingiu 100% de remoção no menor tempo, como é o caso do experimento 6 ( $[O_3]=24,5 \text{ mg L}^{-1}$  e  $\text{pH}=10$ ) e experimento 13 ( $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$  e  $\text{pH}=10$ ), com 97% de remoção em apenas 20 minutos de tratamento.

#### 5.6.1.3.2 Experimentos realizados com lâmpada de 36 W

A Figura 40 indica que para tempos de tratamento menores de 30 minutos, o experimento 26 apresentou a menor velocidade de remoção de amicarbazona. O efeito do pH quanto à mineralização do pesticida é nítido, indicando maior velocidade de remoção de COT nos experimentos 19 e 20 ( $\text{pH } 10$ ), embora nestes a remoção final de COT ao final de 90 minutos tenha sido de apenas 60%. O experimento 27 apresentou remoção final de COT (90,3%) significativa com respeito às apresentadas nos experimentos 19, 20 e 26 (60,3%, 59,4% e 70,5%, respectivamente).

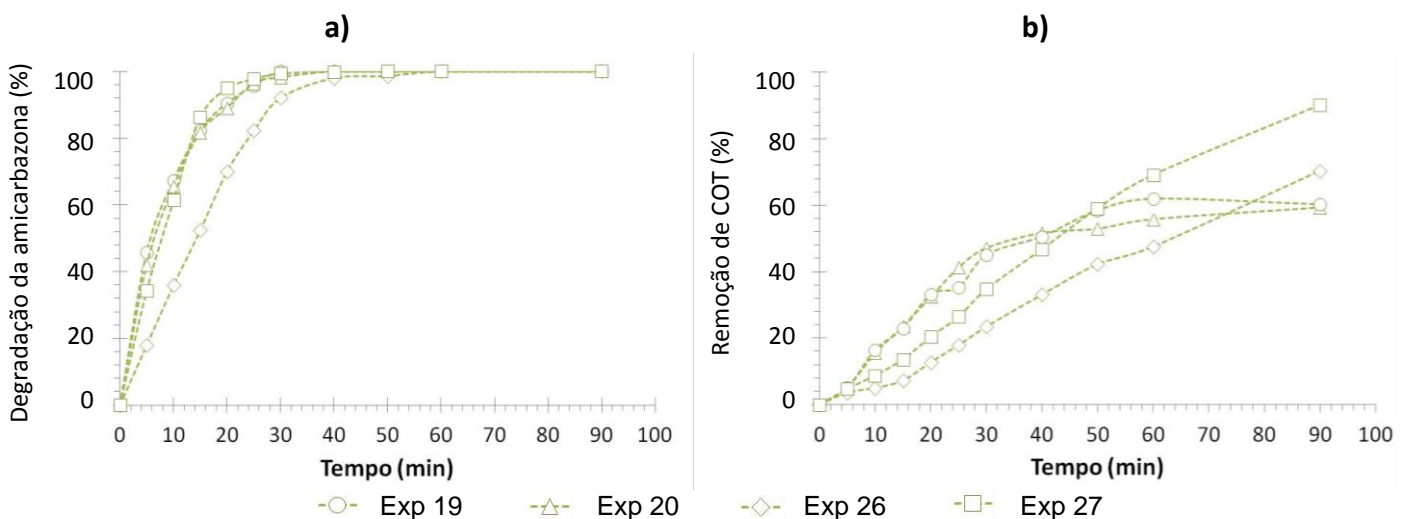


Figura 40 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração inicial de amicarbazona no nível inferior e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 19 ( $C_{A0}=24,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH } 10$ ), 20 ( $C_{A0}=27,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH } 10$ ), 26 ( $C_{A0}=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH } 4$ ) e 27 ( $C_{A0}=24,3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH } 4$ ).

Não é evidente o efeito do aumento da concentração de  $O_3$  na degradação da amicarbazona para os experimentos realizados no nível inferior do planejamento experimental Doehlert ( $\overline{C_{A0}} = 24,7 \pm 1,6 \text{ mg L}^{-1}$ ). Pode-se observar, porém um pequeno efeito quanto à remoção de COT comparando os experimentos 26 e 27.

Comparando-se os experimentos realizados com lâmpadas de potência 75 W (experimentos 5, 6, 12 e 13) (Figura 39) e 36 W (experimentos 19, 20, 26 e 27) (Figura 40) pode-se observar um pequeno efeito positivo do incremento da potência associado ao pH sobre a mineralização do pesticida, sendo a velocidade de remoção de COT maior para os experimentos 6 ( $[O_3]=24,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH=10, 75 W), 13 ( $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH=4, 75 W), 27 ( $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH=4, 36 W), 12 ( $[O_3]=11,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH=4, 75 W) e 26 ( $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ , pH=4, 36 W), nessa ordem.

### 5.6.2 Experimentos realizados com concentração de $O_3$ à entrada do reator constante

#### 5.6.2.1 Concentração de entrada de $O_3$ no nível superior do planejamento experimental Doehlert ( $[O_3] = 30,9 \pm 0,8 \text{ mg L}^{-1}$ )

A Figura 41 apresenta os resultados de degradação de amicarbazona e remoção de COT para os experimentos realizados com a maior concentração de ozônio à entrada do reator.

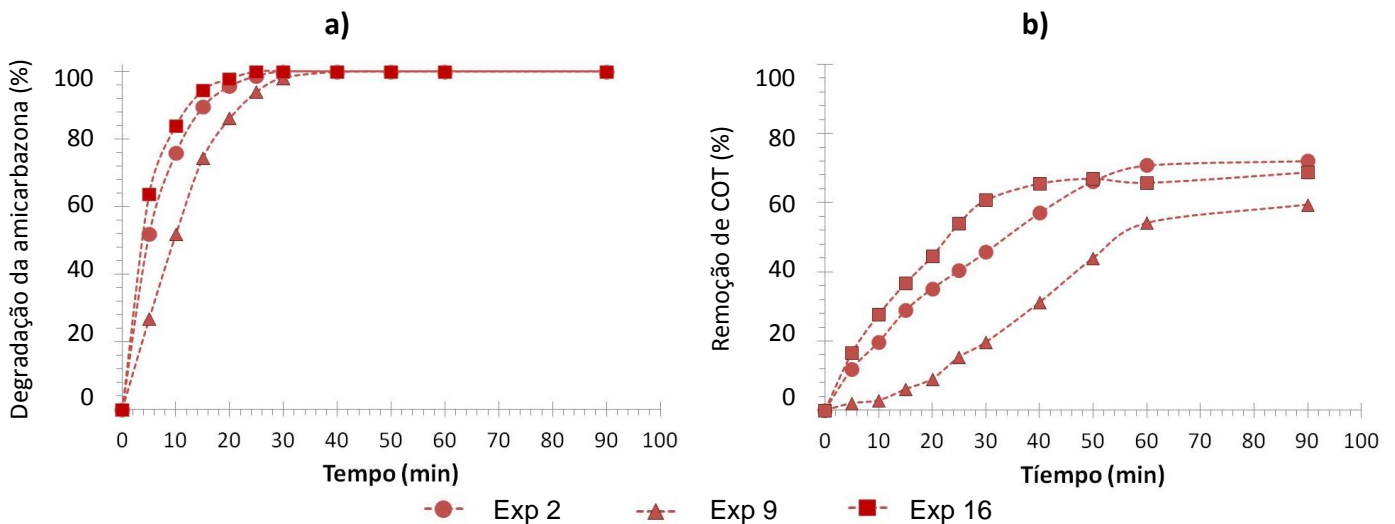


Figura 41 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração de ozônio à entrada do reator no nível superior. Experimentos 2 ( $C_{A0}=53,2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=31,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 75 W), 9 ( $C_{A0}=51,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=30,9 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, 75 W) e 16 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=30,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 36 W).

O experimento 2 ( $[O_3]=31,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=53,2 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 75 W) e o experimento 16 ( $[O_3]=30,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 36 W) apresentaram remoções de COT ao final de 30 minutos de 45,8% e 60,8% , respectivamente, ao passo que no experimento 9 ( $[O_3]=30,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=51,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, 75 W) a

remoção de COT nesse mesmo tempo de tratamento foi de apenas 19,7%. A degradação da amicarbazona seguiu tendência similar para estes experimentos, embora a velocidade de degradação tenha sido menor no experimento 9; após aproximadamente 45 minutos, porém a remoção do pesticida foi total em todos estes experimentos.

#### 5.6.2.2 Concentração de entrada de $O_3$ no ponto central do planejamento experimental Doehlert ( $[O_3] = 18,0 \pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ )

Na Figura 42 é possível observar que a remoção de amicarbazona seguiu o mesmo comportamento em todos os casos, exceto no experimento 22 ( $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$ ), realizado com pH 4 e lâmpada de 36 W. É nítido, porém, que os experimentos 1 ( $[O_3]=18,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 15 ( $[O_3]=18,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=59,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), realizados com maior maior pH, apresentaram mineralização do pesticida mais rápida e mais acentuada, com pequeno efeito positivo do aumento da potência da lâmpada. Por exemplo, em 30 minutos de tratamento os experimentos 1 e 15 apresentaram remoções de COT de 40% e 47,6%, respectivamente, enquanto nos experimento 8 e 22 obtiveram-se remoções COT de apenas 13% e 8,8%, respectivamente.

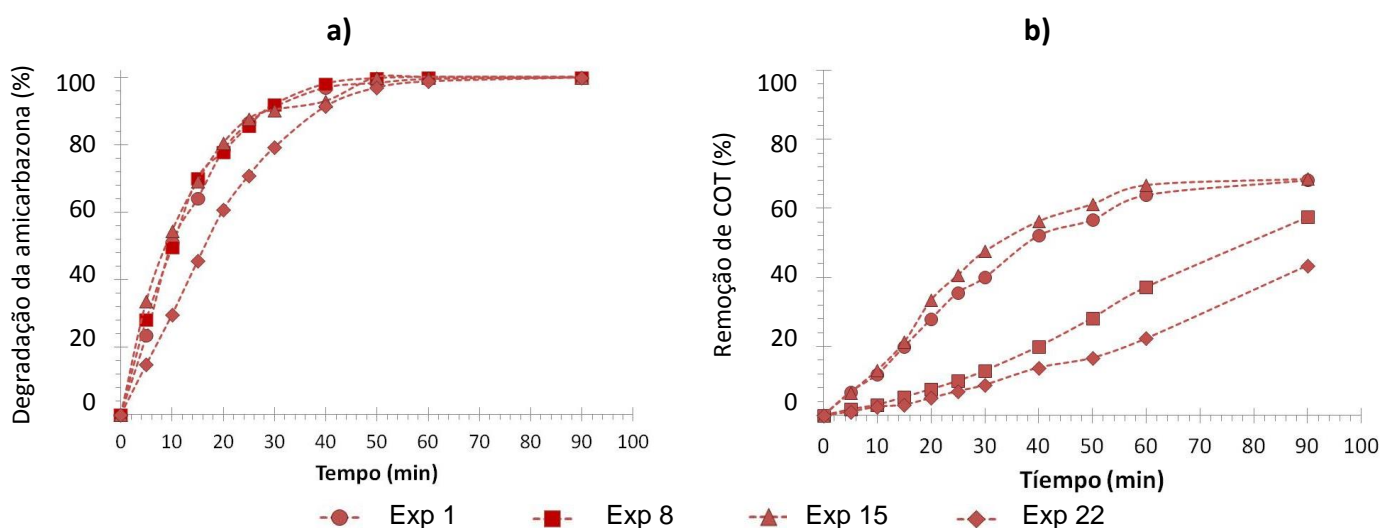


Figura 42 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração de ozônio à entrada do reator no ponto central. Experimentos 1 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 75 W), 8 ( $C_{A0}=57,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=17,4 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, 75 W), 15 ( $C_{A0}=59,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,4 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 36 W) e 22 ( $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, 36 W).



### 5.6.2.3 Concentração de entrada de $O_3$ no valor intermediário inferior do planejamento experimental Doehlert ( $[O_3] = 11,2 \pm 0,2 \text{ mg L}^{-1}$ )

#### 5.6.2.3.1 Experimentos realizados com lâmpada de 75 W

Esses experimentos apresentam diferença na velocidade da degradação da amicarbazona influenciada por sua concentração inicial (Figura 43), sendo maior nos experimentos 5 ( $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 12 ( $[O_3]=11,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=22,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), realizados com menor concentração inicial do herbicida, e praticamente inexistente o efeito de diferenças no pH. Também nesses experimentos obteve-se mineralização mais acentuada, com remoção de COT ao final de 90 minutos de 62,9% e 79,4% nos experimentos 5 e 12, respectivamente, contra 37,8% e 21,3% obtidos nos experimentos 7 e 14, respectivamente. Não é evidente o efeito do pH na degradação de amicarbazona, mas nota-se nitidamente remoção mais acentuada de COT em pH maior.

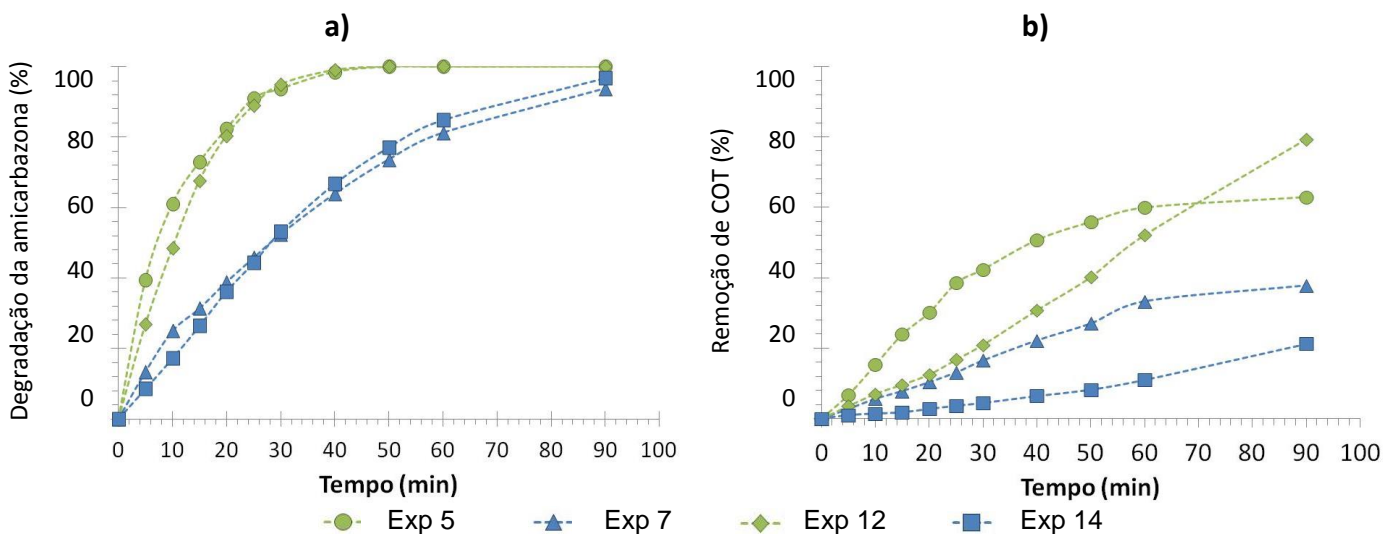


Figura 43 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração de ozônio à entrada do reator no valor intermediário inferior e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 5 ( $C_{A0}=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 7 ( $C_{A0}=87,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=10,8 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 12 ( $C_{A0}=22,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 14 ( $C_{A0}=91,7 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4).

#### 5.6.2.3.2 Experimentos realizados com lâmpada de 36 W

Da mesma maneira que os experimentos que empregaram lâmpada de potência elétrica de 75 W, os experimentos realizados com lâmpada de 36 W

(experimentos 19, 21, 26 e 28) (Figura 44) apresentaram diferenças na velocidade da degradação do amicarbazona influenciada pela concentração inicial do herbicida. Os experimentos 19 ( $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=24,4 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10) e 26 ( $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4), realizados com valores baixos de  $C_{A0}$ , apresentaram velocidades superiores de degradação da amicarbazona maiores que as obtidas nos experimentos com concentrações iniciais de amicarbazona maiores, experimentos 21 ( $[O_3]=11,3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=93,0 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10) e 28 ( $[O_3]=11,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=93,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4). Por exemplo, em 30 minutos de tratamento os experimentos 19 e 26 apresentaram degradação de amicarbazona de 100% e 92,1%, respectivamente, contra 60,4% e 49% obtidos nos experimentos 21 e 28, respectivamente. Observa-se também que as velocidades de degradação, tanto da amicarbazona como do COT, foram maiores em meio básico.

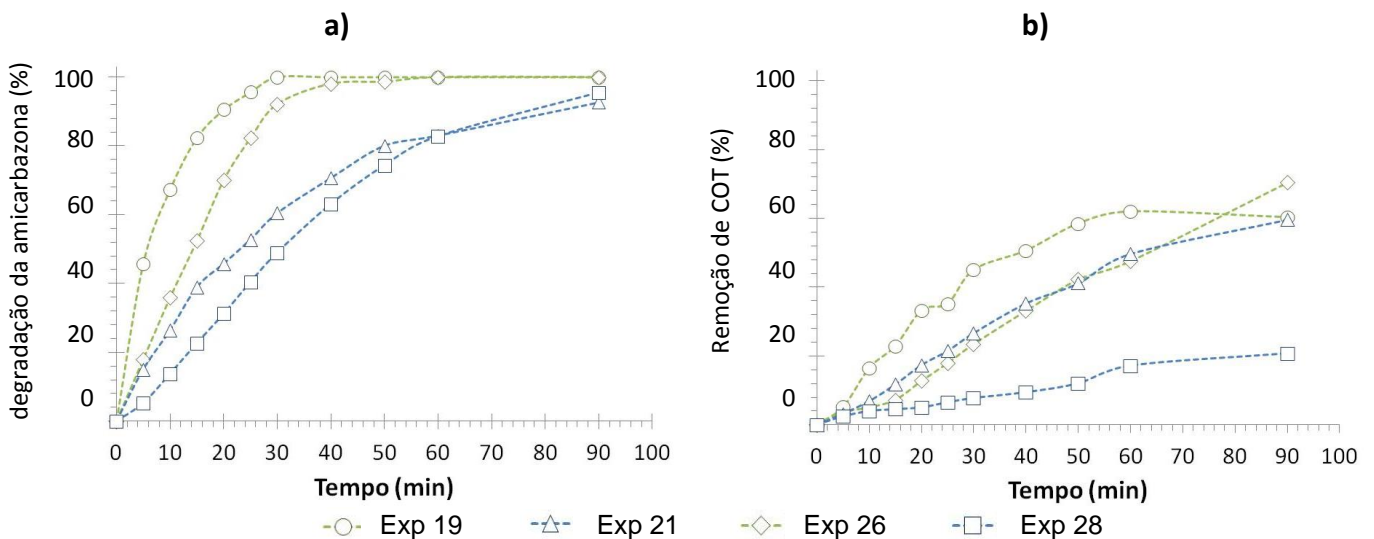


Figura 44 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração de ozônio à entrada do reator no valor intermediário inferior e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 19 ( $C_{A0}=24,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 21 ( $C_{A0}=93,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,3 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 26 ( $C_{A0}=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 28 ( $C_{A0}=93,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4).

#### 5.6.2.4 Concentração de entrada de $O_3$ no valor intermediário superior do planejamento experimental Doehlert ( $[O_3] = 24,4 \pm 0,6 \text{ mg L}^{-1}$ )

##### 5.6.2.4.1 Experimentos realizados com lâmpada de 75 W

Os experimentos 6 ( $[O_3]=24,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=23,9 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10) e 13 ( $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=25,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4), Figura 45, apresentaram velocidades de degradação de amicarbazona maiores que as observadas nos experimentos 3 ( $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,



$C_{A0}=79,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10) e 10 ( $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=87,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4), confirmando mais uma vez o efeito da concentração inicial do herbicida; por exemplo em 15 minutos de tratamento os experimentos 6 e 13 apresentaram degradação de amicarbazona de 97,% e 89,1%, respectivamente, enquanto os experimentos 3 e 10 apresentaram remoções de 62,5% e 54,8%, respectivamente, no mesmo tempo. Esse efeito também é percebido na remoção de COT.

Os efeitos do pH na degradação de amicarbazona (Figura 45 (a)) e na remoção de COT (Figura 45 (b)) podem ser observados comparando-se os experimentos 6 (pH 10) e 13 (pH 4), com diferença significativa na degradação da amicarbazona entre 5 e 15 minutos de tratamento; este efeito é marcante na remoção de COT em um período maior de tratamento (5 até 60 minutos), obtendo-se remoção final de 88%.

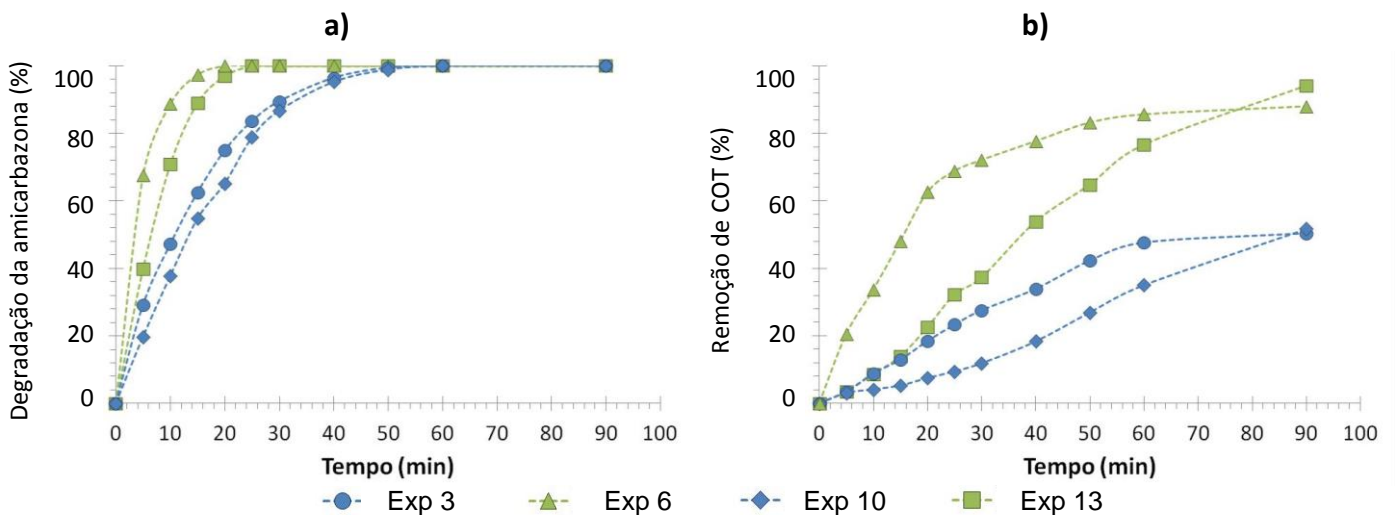


Figura 45 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração de ozônio à entrada do reator no valor intermediário superior e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 3 ( $C_{A0}=79,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 6 ( $C_{A0}=23,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 10 ( $C_{A0}=87,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 13 ( $C_{A0}=25,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4).

#### 5.6.2.4.2 Experimentos realizados com lâmpada de 36 W

Os experimentos realizados com lâmpada de 36 W e concentração de entrada de  $O_3$  no valor intermediário superior do planejamento experimental Doehlert (experimentos 17, 20, 24 e 27) (Figura 46) apresentam comportamento similar ao discutido anteriormente, com velocidades de degradação da amicarbazona e de COT que dependem de sua concentração inicial, sendo a velocidade de degradação

maior nos experimentos realizados com menor  $C_{A0}$  (experimentos 20 e 27). Não se observou efeito do pH sobre a degradação da amicarbazona (Figura 46 (a)), mas sim quanto à remoção de COT (Figura 46 (b)).

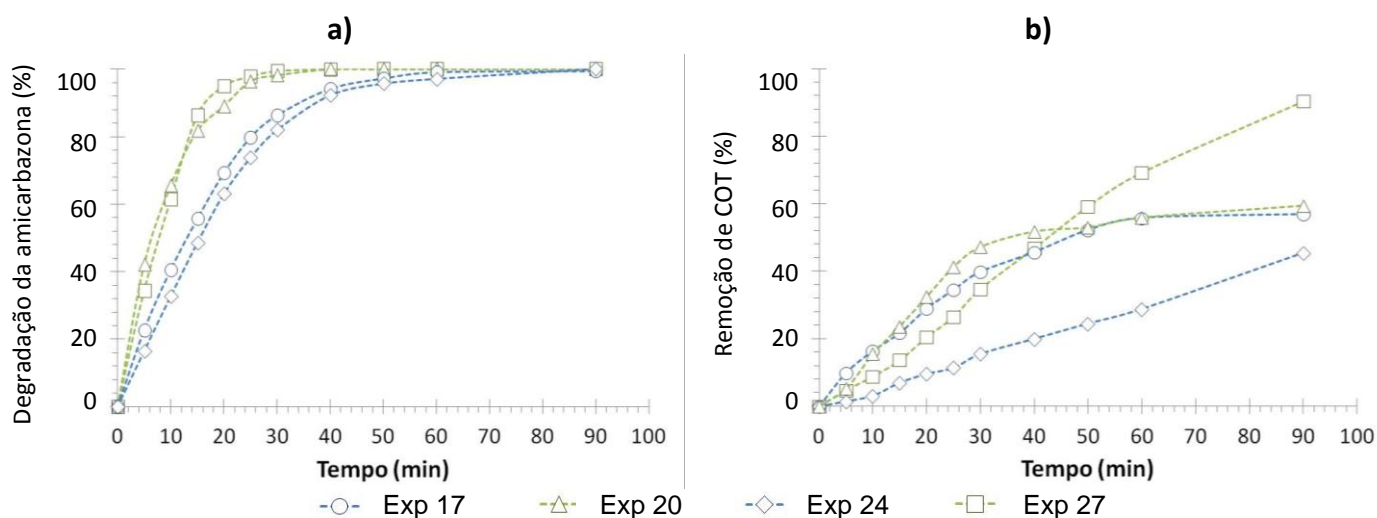


Figura 46- Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração de ozônio à entrada do reator no valor intermediário superior e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 17 ( $C_{A0}=82,3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=23,1 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 20 ( $C_{A0}=27,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,9 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10), 24 ( $C_{A0}=93,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=23,9 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4) e 27 ( $C_{A0}=24,3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4).

#### 5.6.2.5 Concentração de entrada de $O_3$ no nível inferior do planejamento experimental Doehlert ( $[O_3] = 4,5 \pm 0,1 \text{ mg L}^{-1}$ )

Não é possível distinguir efeitos pronunciados do pH, embora os resultados da Figura 47 (a) indiquem que a degradação da amicarbazona tenha sido maior no experimento 11 ( $[O_3]= 4,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $C_{A0}=57,9 \text{ mg L}^{-1}$ ), realizado em menor pH e maior potência da lâmpada. Não é possível distinguir efeitos claros do pH ou da potência sobre a remoção de COT (Figura 47 (b)); nota-se que a remoção de COT ao final de 90 minutos não supera os 30%.

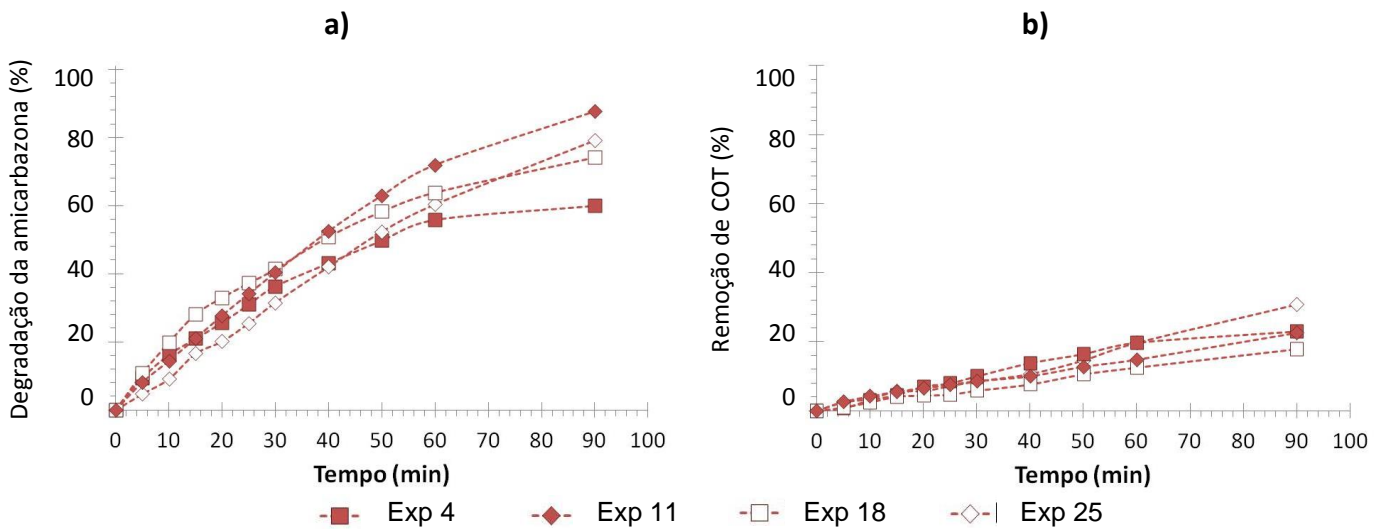


Figura 47 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com concentração de ozônio à entrada do reator no nível inferior. Experimentos 4 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,3 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 75 W), 11 ( $C_{A0}=57,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,5 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, 75 W), 18 ( $C_{A0}=58,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,4 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 10, 36 W) e 25 ( $C_{A0}=60,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,6 \text{ mg L}^{-1}$ , pH 4, 36 W).

### 5.6.3 Experimentos realizados com pH constante

#### 5.6.3.1 pH 10 (nível superior do planejamento experimental Doehlert)

Figura 48 apresenta os resultados obtidos nos experimentos 1 a 7, realizados em meio básico (pH 10) com lâmpada de potência 75 W. É possível observar que as velocidades de degradação de amicarbazona e de remoção de COT foram maiores nos experimentos 6 e 2, o que corresponde a baixa concentração inicial da amicarbazona e/ou alta concentração de ozônio. Por outro lado, as condições que menos favorecem a degradação de amicarbazona e remoção de COT foram as estabelecidas nos experimentos 4 e 7.

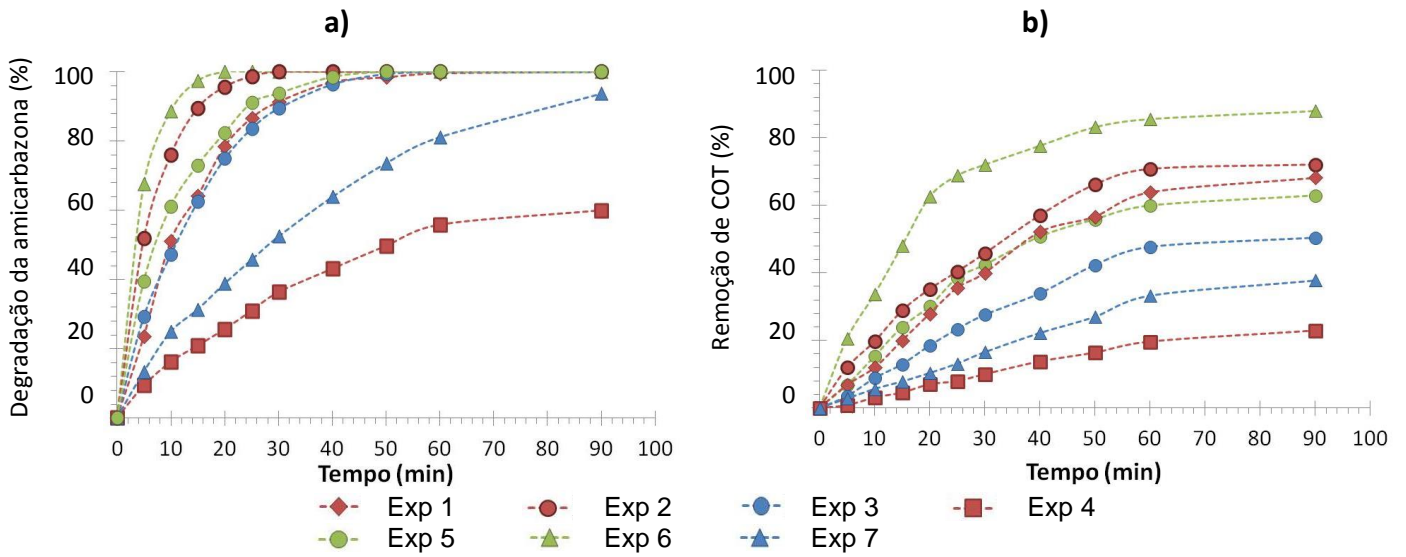


Figura 48 - Resultados dos experimentos Doehrlert realizados com pH 10 e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 1 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), 2 ( $C_{A0}=53,2 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=31,6 \text{ mg L}^{-1}$ ), 3 ( $C_{A0}=79,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ), 4 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,3 \text{ mg L}^{-1}$ ), 5 ( $C_{A0}=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ ), 6 ( $C_{A0}=23,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 7 ( $C_{A0}=87,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=10,8 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Da mesma forma que para os experimentos realizados com lâmpada de 75 W (Figura 48) para os experimentos 15 a 21, realizados com lâmpada de 36 W (Figura 49), foi possível observar os efeitos conjuntos de  $[O_3]$  e  $C_{A0}$  quanto às velocidades de degradação de amicarbazona e de remoção de COT, sendo maiores para os experimentos 16, 20 e 19, nos quais a concentração de amicarbazona foi menor e/ou a concentração de ozônio foi maior.

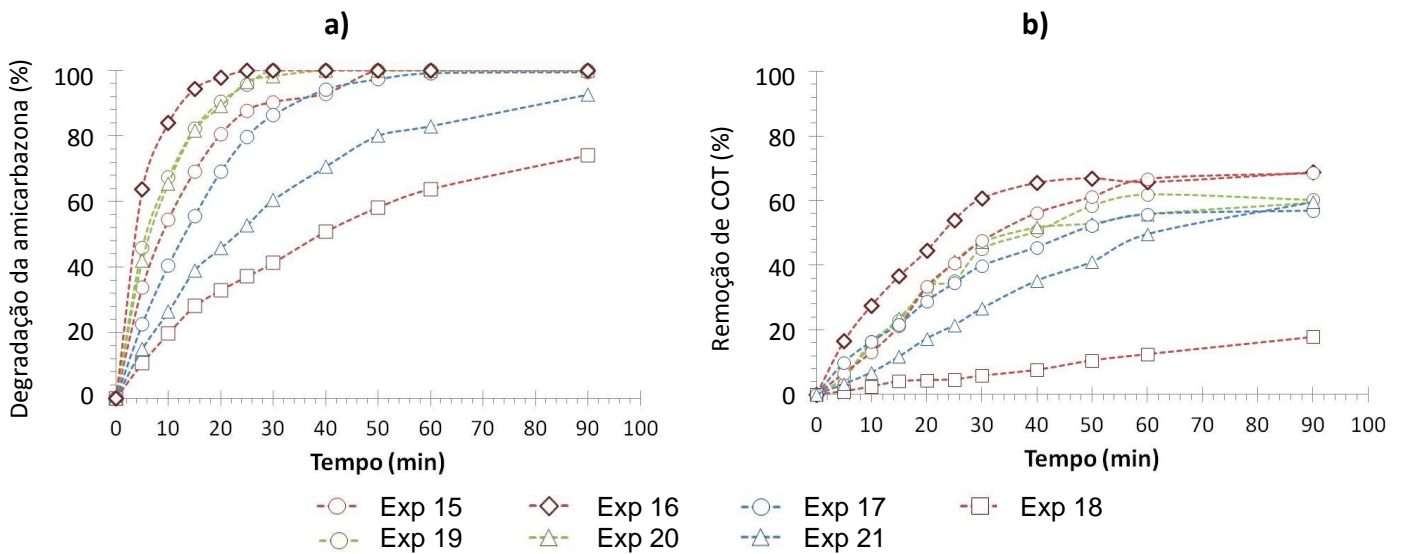


Figura 49 - Resultados dos experimentos Doehrlert realizados com pH 10 e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 15 ( $C_{A0}=59,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 16 ( $C_{A0}=58,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=30,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), 17 ( $C_{A0}=82,3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=23,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), 18 ( $C_{A0}=58,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 19 ( $C_{A0}=24,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ ), 20 ( $C_{A0}=27,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,9 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 21 ( $C_{A0}=93,0 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,3 \text{ mg L}^{-1}$ ).

As Figura 48 e 49 mostram que existe interação entre os efeitos das variáveis  $C_{A0}$ ,  $[O_3]$  e potência da lâmpada. É possível tratar os resultados de  $C_A$  em função do tempo admitindo cinética aparente do tipo lei de potência,  $-r_A = kC_A^\alpha$ , para a redução da concentração de amicarbazona e calcular os parâmetros  $k$  e  $\alpha$  para cada experimento. Os resultados são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Resultados da análise das medidas de concentração de amicarbazona para diferentes tempos para os experimentos 1 a 7 (lâmpada de 75 W) e 15 a 21 (lâmpada de 36 W) e pH 10, com base em cinética do tipo lei de potência.

Potência da lâmpada (W)	Exp	Constantes		
		$\alpha$	$k$	$R^2$
75	1	0,71	0,16	0,997
	2	0,99	0,15	0,995
	3	0,85	0,12	0,998
	4	1,14	0,01	0,989
	5	1,08	0,07	0,992
	6	1,18	0,17	0,976
	7	0,81	0,05	0,997
36	15	0,99	0,08	0,990
	16	1,21	0,10	0,979
	17	0,95	0,08	0,980
	18	1,50	0,00	0,990
	19	1,02	0,11	0,993
	20	0,94	0,13	0,990
	21	0,83	0,06	0,997
Média		1,0143	0,0930	
Desvio-padrão		0,2024	0,0517	

### 5.6.3.2 pH 4 (nível inferior do planejamento experimental Doehlert)

A Figura 50 apresenta os resultados obtidos nos experimentos 8 a 14, realizados em meio ácido (pH 4) com lâmpada de potência 75 W. Também é possível observar os efeitos conjuntos de  $[O_3]$  e  $C_{A0}$ , sendo as remoções de

amicarbazona e de COT maiores e mais rápidas para os experimentos 13, 9, 12, 8 e 10. As condições que menos favoreceram a degradação da amicarbazona e a remoção de COT foram as estabelecidas para os experimentos 11 e 14, realizados para com  $[O_3]$  mínima e  $C_A$  máxima, respectivamente.

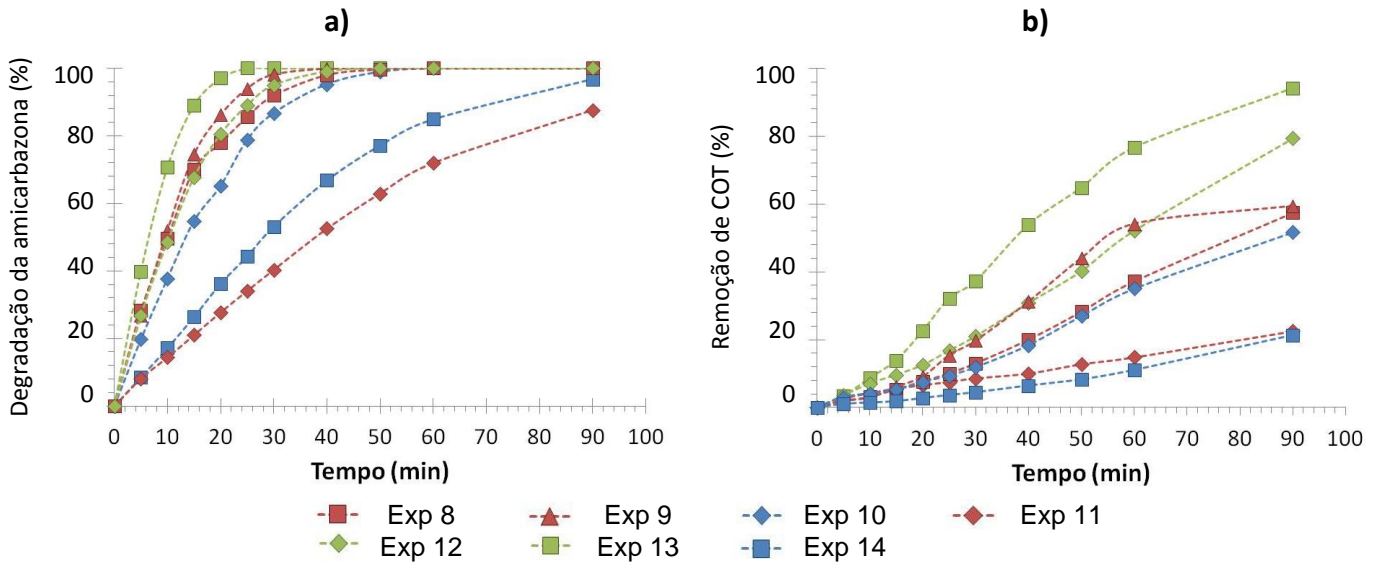


Figura 50 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com pH 4 e potência da lâmpada 75 W. Experimentos 8 ( $C_{A0}=57,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=17,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), 9 ( $C_{A0}=51,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=30,9 \text{ mg L}^{-1}$ ), 10 ( $C_{A0}=87,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ), 11 ( $C_{A0}=57,9 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,5 \text{ mg L}^{-1}$ ), 12 ( $C_{A0}=22,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,1 \text{ mg L}^{-1}$ ), 13 ( $C_{A0}=25,5 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 14 ( $C_{A0}=91,7 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,6 \text{ mg L}^{-1}$ ).

A Figura 51 apresenta os resultados obtidos nos experimentos 22 a 28, realizados em meio ácido (pH 4) com lâmpada de potência 36 W. O comportamento é similar ao discutido para os experimentos 8 a 14, sendo as velocidades de degradação de amicarbazona e de remoção de COT maiores, como esperado, para o experimento 27, realizado com baixa concentração inicial de herbicida e alta concentração de ozônio. Como no caso anterior, os resultados de  $C_A$  em função do tempo foram analisados com base em cinética aparente do tipo lei de potência,  $-r_A = kC_A^\alpha$ . Empregando o método diferencial de análise cinética, os valores de  $k$  e  $\alpha$  para cada experimento são apresentados na Tabela 21.

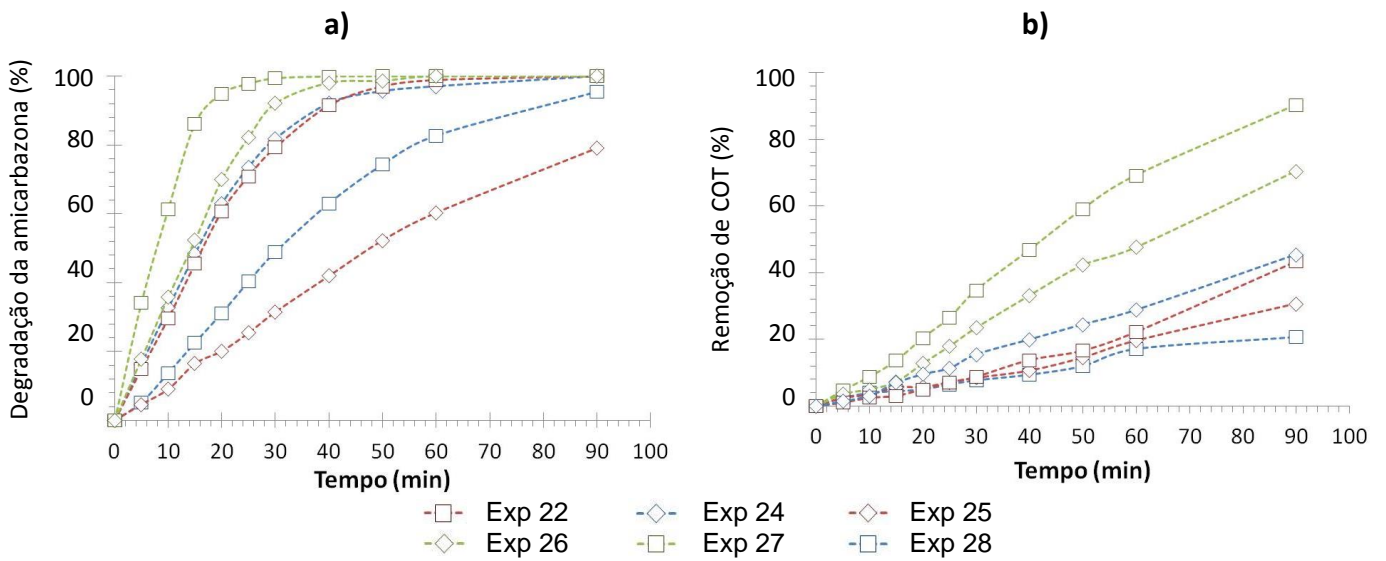


Figura 51 - Resultados dos experimentos Doehlert realizados com pH 4 e potência da lâmpada 36 W. Experimentos 22 ( $C_{A0}=59,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=18,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), 24 ( $C_{A0}=93,4 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=23,9 \text{ mg L}^{-1}$ ), 25 ( $C_{A0}=60,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=4,6 \text{ mg L}^{-1}$ ), 26 ( $C_{A0}=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,2 \text{ mg L}^{-1}$ ), 27 ( $C_{A0}=24,3 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=24,6 \text{ mg L}^{-1}$ ) e 28 ( $C_{A0}=93,1 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[O_3]=11,1 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Tabela 21 - Resultados da análise das medidas de concentração de ampicarbazona em função do tempo para os experimentos 8 a 14 (lâmpada de 75 W) e 22 a 28 (lâmpada de 36 W) e pH4, com base em cinética do tipo lei de potência.

Potência da lâmpada (W)	Exp	Constantes		
		$\alpha$	$k$	$R^2$
75	8	0,75	0,16	0,987
	9	0,55	0,38	0,998
	10	0,54	0,34	0,998
	11	0,28	0,26	0,987
	12	0,64	0,19	0,999
	13	0,62	0,34	0,995
	14	0,51	0,19	0,998
36	22	0,59	0,20	0,998
	24	0,63	0,23	0,998
	25	0,47	0,11	0,998
	26	0,44	0,26	0,993
	27	0,55	0,28	0,993
	28	0,52	0,18	0,998
Média		0,55	0,24	
Desvio-padrão		0,11	0,08	

A comparação dos valores médios de  $\alpha$  e  $k$  apresentados nas Tabelas 20 e 21 mostra a influência do pH na degradação do pesticida amicarbazona, que ocorre com ordem aparente média maior para pH 10 ( $\alpha=1,01\pm0,20$ ) em comparação ao valor obtido em pH 4 ( $\alpha=0,55\pm0,11$ ). Por outro lado, o valor de  $k$  aparente médio obtido nos experimentos realizados em pH 4 ( $k=0,24\pm0,08$ ) é maior que o calculado para os experimentos realizados em pH 10 ( $k=0,09\pm0,05$ ).

#### 5.6.4 Análise de superfície de resposta

No estudo da degradação do pesticida amicarbazona pelo processo  $O_3/UV$ , foram determinadas como variáveis de resposta (variáveis dependentes): (i) tempo (min) necessário para obter 50% de remoção da amicarbazona ou tempo de meia vida ( $Y_1$ ); (ii) tempo (min) em que a remoção de amicarbazona é máxima ( $Y_2$ ); (iii) fração remanescente do COT em relação ao valor inicial ( $COT/COT_0$ ) ao final de 90 minutos de tratamento ( $Y_3$ ); (iv) fração remanescente do COT em relação ao valor inicial ( $COT^*/COT_0$ ) no tempo em que a remoção de amicarbazona é máxima ( $Y_4$ ); (v) tempo (min) em que a formação de subprodutos de degradação é máxima ( $Y_5$ ); (vi) taxa inicial ( $mg\ L^{-1}\ min^{-1}$ ) de remoção de amicarbazona ( $Y_6$ ). Algumas destas respostas foram calculadas a partir da regressão polinomial dos dados de  $C_A$  e COT em função do tempo; a taxa inicial de remoção da amicarbazona ( $-r_{A0}$ ) foi calculada a partir do valor da derivada em  $t=0$  da função polinomial que melhor ajustou os dados de  $C_A$  em função do tempo. Os valores das respostas (variáveis dependentes) são apresentados na Tabela 22 para todos os experimentos.



Tabela 22 - Valores das respostas (variáveis dependentes) para os experimentos realizados conforme o planejamento experimental Doehlert.  $Y_1$ : tempo (min) necessário para obter 50% de remoção da amicarbazona ou tempo de meia vida;  $Y_2$ : tempo (min) em que a remoção de amicarbazona é máxima;  $Y_3$ : fração remanescente do COT em relação ao valor inicial ( $COT/COT_0$ ) ao final de 90 minutos de tratamento;  $Y_4$ : fração remanescente do COT em relação ao valor inicial ( $COT^*/COT_0$ ) no tempo em que a remoção de amicarbazona é máxima;  $Y_5$ : tempo (min) em que a formação de subprodutos de degradação é máxima;  $Y_6$ : taxa inicial ( $mg L^{-1} min^{-1}$ ) de remoção de amicarbazona.

$N^{\circ}$ $exp.$	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$X_4$	$Y_1$ (min)	$Y_2$ (min)	$Y_3$	$Y_4$ (%)	$Y_5$ (min)	$Y_6$ ( $mg L^{-1} min^{-1}$ )
1	0,014	0,019	1	1	9,9	54,9	0,68	0,39	24,1	3,57
2	1	-0,127	1	1	4,8	25,6	0,72	0,42	13,9	6,73
3	0,490	0,610	1	1	9,9	41,7	0,50	0,36	28,9	4,57
4	-1	0,018	1	1	52,5	90,0	0,23	0,23	90,0	0,84
5	-0,492	-0,929	1	1	7,5	40,9	0,63	0,51	21,7	1,98
6	0,479	-0,951	1	1	3,7	17,8	0,88	0,56	9,5	4,41
7	-0,525	0,838	1	1	26,5	90,0	0,38	0,38	90,0	1,83
8	-0,038	-0,017	-1	1	10,1	45,7	0,57	0,24	31,3	3,50
9	0,952	-0,173	-1	1	9,2	34,9	0,59	0,24	26,2	3,46
10	0,487	0,838	-1	1	13,2	42,6	0,52	0,21	38,2	3,85
11	-0,982	0,005	-1	1	36,9	90,0	0,23	0,22	90,0	0,81
12	-0,504	-1,000	-1	1	9,8	32,7	0,79	0,25	30,1	1,37
13	0,487	-0,905	-1	1	6,1	20,8	0,94	0,27	18,7	2,44
14	-0,464	0,953	-1	1	26,5	90,0	0,21	0,21	90,0	1,95
15	0,034	0,035	1	-1	8,6	30,4	0,69	0,46	17,4	4,18
16	0,892	0,019	1	-1	3,9	22,8	0,69	0,51	12,5	10,06
17	0,376	0,689	1	-1	13,0	59,4	0,57	0,55	32,9	4,06
18	-0,992	0,010	1	-1	38,2	90,0	0,18	0,18	90,0	1,12
19	-0,493	-0,936	1	-1	5,8	27,4	0,60	0,40	17,6	2,52
20	0,511	-0,837	1	-1	6,2	26,9	0,59	0,41	16,9	2,68
21	-0,490	0,988	1	-1	22,8	90,0	0,60	0,61	41,0	2,43
22	0,006	0,053	-1	-1	16,3	42,5	0,43	0,14	49,0	2,43
24	0,435	1,000	-1	-1	14,8	76,5	0,45	0,38	44,3	4,11
25	-0,978	0,065	-1	-1	47,8	90,0	0,31	0,31	90,0	0,74
26	-0,494	-0,930	-1	-1	13,8	54,3	0,70	0,43	35,0	1,14
27	0,487	-0,939	-1	-1	7,8	28,6	0,90	0,33	21,7	2,14
28	-0,498	0,991	-1	-1	29,3	90,0	0,21	0,21	90,0	1,93
29	-0,023	0,038	1	1	7,9	40,1	0,66	0,50	23,9	4,34
30	0,019	0,011	1	1	8,9	33,2	0,71	0,55	22,5	3,90
31	-0,012	0,050	-1	1	12,8	46,1	0,59	0,33	34,6	3,26
32	0,039	0,051	-1	1	12,2	41,3	0,47	0,25	34,2	3,36
41	0,020	0,005	1	-1	8,5	85,5	0,69	0,71	23,5	4,00
42	0,008	-0,077	1	-1	8,9	39,6	0,67	0,58	22,7	3,27
43	0,099	0,040	-1	-1	13,2	41,3	0,59	0,26	41,7	2,67
44	0,001	0,111	-1	-1	16,1	50,8	0,45	0,21	46,1	2,51

Os resultados dos experimentos foram analisados estatisticamente para essas variáveis dependentes a partir de modelo de superfície de resposta, com o propósito de avaliar o efeito das variáveis envolvidas na degradação do amicarbazona. A eq. (65) apresenta a forma geral dos modelos de superfície de resposta, em que  $a_0$ ,  $a_i$ ,  $a_{ii}$  e  $a_{ij}$  correspondem aos valores estimados dos parâmetros pelo método de mínimos quadrados,  $X_i$  corresponde aos valores das variáveis codificadas independentes e  $Y_i$  corresponde aos valores das variáveis dependentes (respostas) estudadas.

$$Y_i = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 \quad (65)$$

Valores tabelados de t de student e de F de Fisher apresentados posteriormente foram retirados de RODRIGUES e IEMMA (2005).

#### 5.6.4.1 Variável dependente $Y_1$ : tempo (min) necessário para obter 50% de remoção da amicarbazona ou tempo de meia vida

A análise de variância (ANOVA) para a resposta  $Y_1$  apresentada na Tabela 23 separa a variabilidade da resposta, conforme as contribuições de cada efeito, permitindo identificar os efeitos significativos negativo das variáveis  $X_1$  ( $F=116,93$ ;  $p=0,000$ ),  $X_3$  ( $F=29,51$ ;  $p=0,0000$ ) e das interações de  $X_1X_2$  ( $F=6,36$ ;  $p=0,0194$ ), além do efeito positivo da variável  $X_2$  ( $F=29,51$ ;  $p=0,0000$ ), do termo quadrático  $X_1^2$  ( $F=57,35$ ;  $p=0,0000$ ) e da interação  $X_3X_4$  ( $F=4,70$ ;  $p=0,0412$ ). O gráfico de Pareto (Figura 52) apresenta a distribuição de efeitos; na análise da variável  $Y_1$  efeitos negativos correspondem à remoção mais rápida da amicarbazona.

Tabela 23 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta  $Y_1$ : tempo (min) necessário para obter 50% de remoção da amicarbazona ou tempo de meia vida. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.

Variáveis e interações	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p	Efeito	Intervalo de confiança	Efeito padronizado
A: $X_1$	1882,044	1	1882,044	116,930	0,000	-28,423	2,629	-10,813
AA	923,052	1	923,052	57,347	0,000	31,897	4,212	7,573
B: $X_2$	474,990	1	474,99	29,510	0,000	12,392	2,281	5,432
BB	43,678	1	43,678	2,714	0,114	-5,555	3,372	-1,647
C: $X_3$	135,869	1	135,869	8,441	0,008	-4,016	1,382	-2,905
D: $X_4$	19,385	1	19,385	1,204	0,284	-1,514	1,380	-1,097
AB	102,393	1	102,393	6,361	0,019	-11,785	4,673	-2,522
AC	33,462	1	33,462	2,079	0,163	-3,695	2,563	-1,442
AD	22,649	1	22,649	1,407	0,248	-3,073	2,590	-1,186
BC	0,036	1	0,036	0,002	0,963	-0,107	2,257	-0,047
BD	0,733	1	0,733	0,046	0,833	0,479	2,244	0,213
CD	75,710	1	75,71	4,704	0,041	2,971	1,370	2,169
Erro total	354,113	22	16,096					
Total (corr.)	5098,247	34						

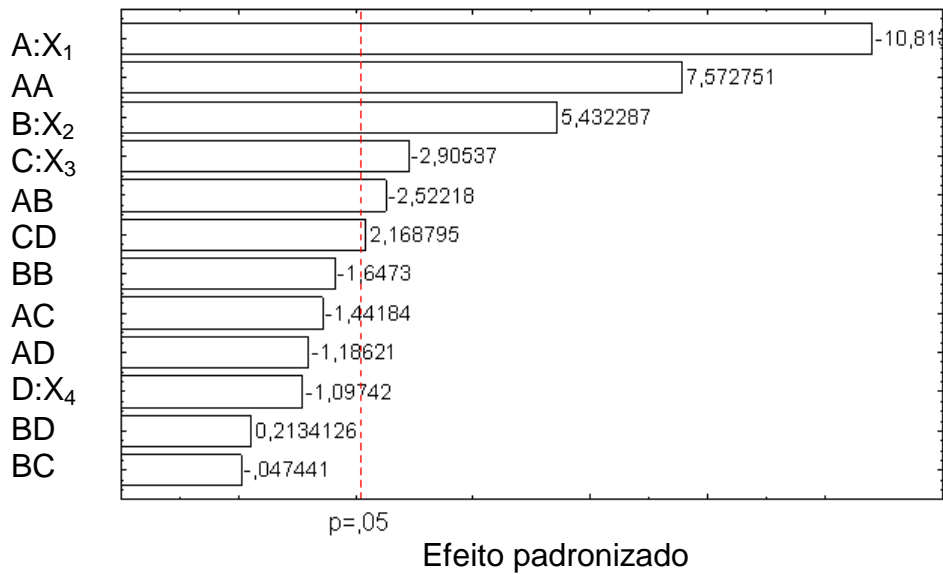


Figura 52 - Diagrama de Pareto para a resposta  $Y_1$ : tempo (min) necessário para obter 50% de remoção da amicarbazona ou tempo de meia vida. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.

A Figura 53 mostra os valores dos resíduos entre os valores experimentais e calculados da variável dependente  $Y_1$ , em função dos valores calculados da resposta. Os resíduos estão aleatoriamente distribuídos com média zero em torno da linha de resíduo zero.

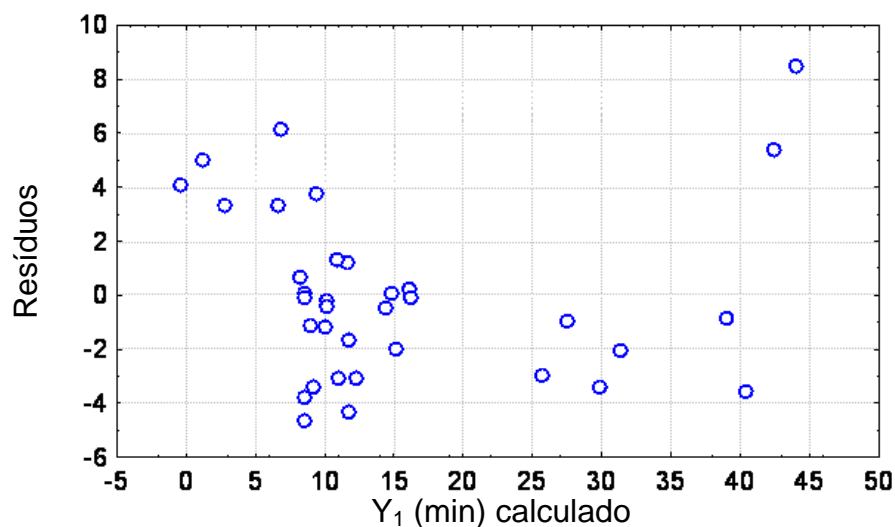


Figura 53 - Distribuição dos resíduos em função dos valores calculados da resposta  $Y_1$ : tempo (min) necessário para obter 50% de remoção da amicarbazona ou tempo de meia vida.

Para a resposta  $Y_1$ , o coeficiente de determinação  $R^2=0,9305$  indica que o modelo ajustado, eq.(66), explica bem a variabilidade dos resultados experimentais em termos de resposta, considerados o erro e o domínio experimental.

$$Y_1 = 11,5597 - 14,2117X_1 + 15,9487X_1X_1 + 6,1958X_2 - 2,7774X_2X_2 - 2,0080X_3 - 0,7571X_4 - 5,8927X_1X_2 - 1,8474X_1X_3 - 1,5364X_1X_4 - 0,0535X_2X_3 + 0,2394X_2X_4 + 1,4853 X_3X_4 \quad (66)$$

A Figura 54 apresenta a superfície de resposta correspondente ao modelo dado pela eq. (65). Na Figura 54 (a) e (b) é evidente o efeito significativo da variável  $X_2$  ( $C_{A0}$ ); os resultados da ANOVA mostram que o tempo para obter 50% da concentração inicial de amicarbazona é menor para concentrações iniciais de amicarbazona e de alimentação de  $O_3$  baixas.

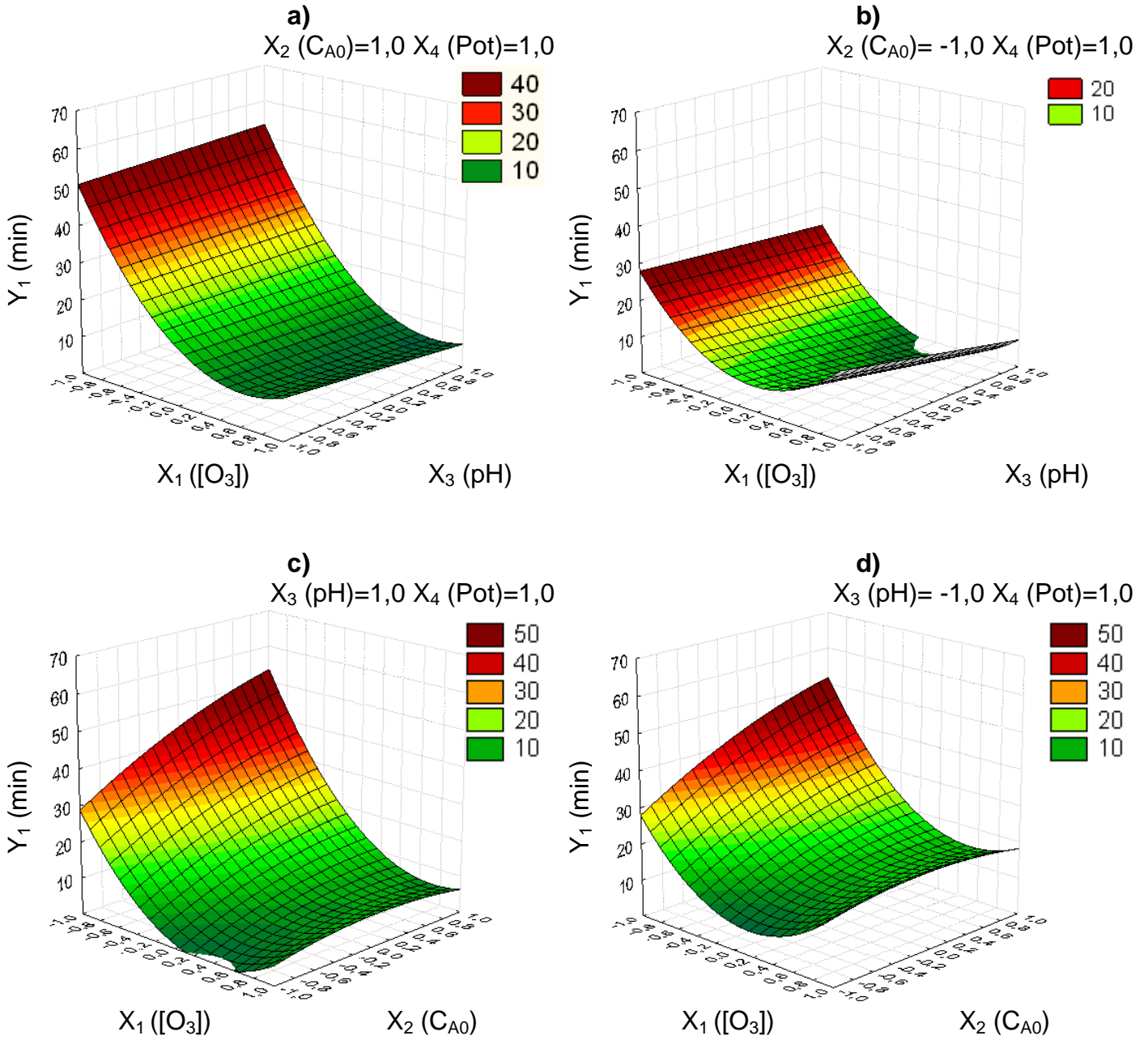


Figura 54 - Superfície de resposta descrita pela eq. (65) para a resposta  $Y_1$ : tempo (min) necessário para obter 50% de remoção da amicarbazona ou tempo de meia vida. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.

#### 5.6.4.2 Variável dependente $Y_2$ : tempo (min) em que a remoção de amicarbazona é máxima

A análise de variância (ANOVA) para a resposta  $Y_2$  apresentada na Tabela 24 separa a variabilidade da resposta, conforme as contribuições de cada efeito e permite identificar os efeitos significativos negativo da variável  $X_1$  ( $F=49,89$ ;  $p=0,000$ ), além dos efeitos positivos da variável  $X_2$  ( $F=46,19$ ;  $p=0,000$ ) e do termo quadrático  $X_1^2$  ( $F=6,26$ ;  $p=0,0200$ ).

Nesta análise os efeitos negativos indicam favorecimento da degradação da amicarbazona, já que mostram degradações em curtos períodos de tempo. A Figura 55 mostra que com concentrações altas de ozônio obtém-se remoção da concentração de amicarbazona em menor tempo, mas o efeito positivo da interação  $X_1X_1$  mostra que uma elevada dosagem de  $O_3$  interfere na velocidade de degradação do pesticida amicarbazona.

Tabela 24 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta  $Y_2$ : tempo (min) em que a remoção de amicarbazona é máxima. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.

<i>Variáveis e interações</i>	<i>Soma dos quadrados</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Quadrado médio</i>	<i>F</i>	<i>p</i>	<i>Efeito</i>	<i>Intervalo de confiança</i>	<i>Efeito padronizado</i>
A: $X_1$	6913,86	1	6913,859	49,892	0,000	-54,478	7,713	-7,063
AA	866,47	1	866,466	6,253	0,020	30,904	12,359	2,501
B: $X_2$	6400,21	1	6400,210	46,185	0,000	45,486	6,693	6,796
BB	53,97	1	53,967	0,389	0,539	6,174	9,894	0,624
C: $X_3$	44,21	1	44,207	0,319	0,578	-2,291	4,056	-0,565
D: $X_4$	222,61	1	222,610	1,606	0,218	-5,131	4,049	-1,267
AB	248,45	1	248,449	1,793	0,194	-18,358	13,711	-1,339
AC	37,31	1	37,315	0,269	0,609	-3,902	7,519	-0,519
AD	66,11	1	66,106	0,477	0,497	-5,250	7,601	-0,691
BC	21,74	1	21,740	0,157	0,696	2,623	6,622	0,396
BD	8,20	1	8,203	0,059	0,810	-1,602	6,583	-0,243
CD	20,55	1	20,552	0,148	0,704	1,548	4,019	0,385
Erro total	3048,68	22	138,576					
Total (corr.)	21308,72	34						

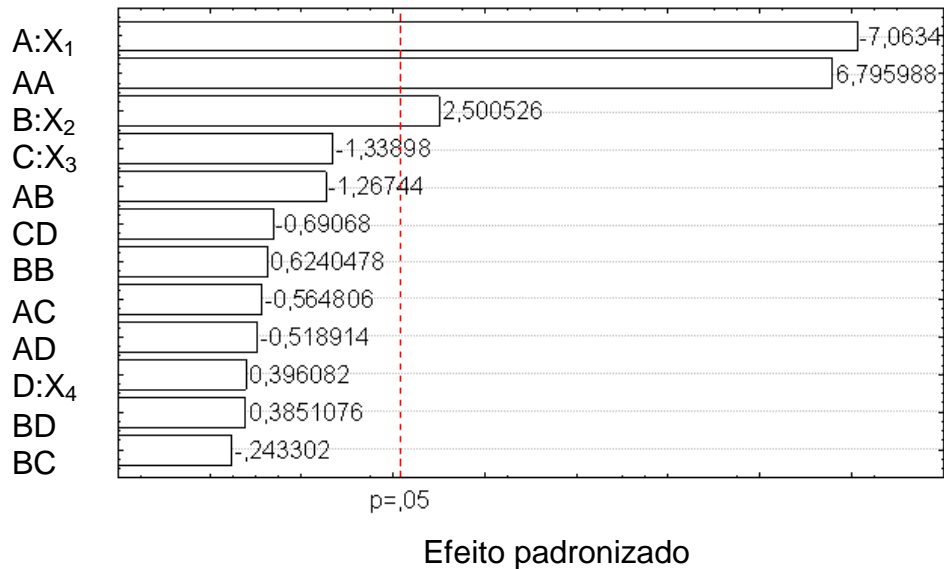


Figura 55 - Diagrama de Pareto para a resposta  $Y_2$ : tempo (min) em que a remoção de amicarbazona é máxima. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $O_3$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{AO}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.

A Figura 56 mostra os valores dos resíduos entre os valores experimentais e calculados da variável dependente  $Y_2$ , em função dos valores calculados da resposta. Os resíduos estão aleatoriamente distribuídos com média zero em torno da linha de resíduo zero.

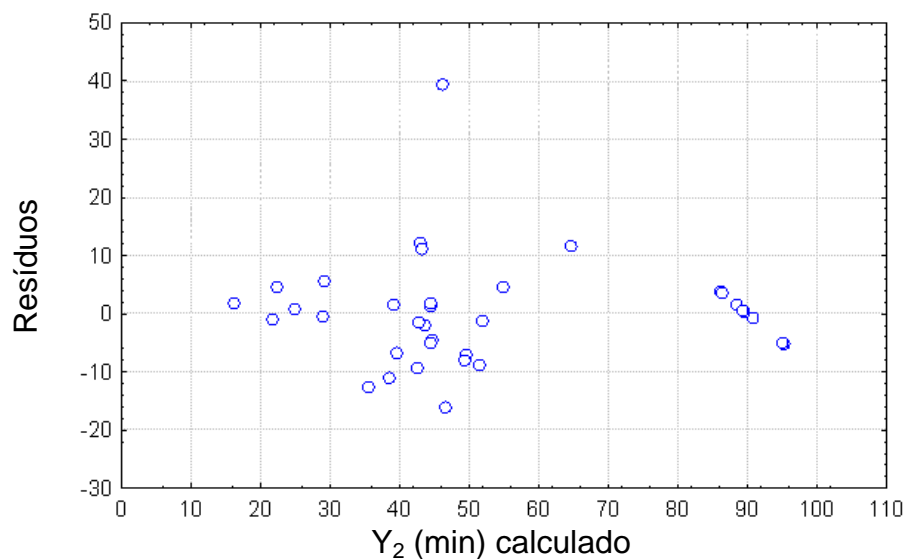


Figura 56 - Distribuição dos resíduos em função dos valores calculados da resposta  $Y_2$ : tempo (min) em que a remoção de amicarbazona é máxima.

Para a resposta  $Y_2$ , o coeficiente de determinação  $R^2=0,8570$  indica que o modelo ajustado, eq.(67), explica bem a variabilidade dos resultados experimentais em termos de resposta, considerados o erro e o domínio experimental.

$$Y_2 = 45,8803 - 27,239X_1 + 15,4521X_1X_1 + 22,7432X_2 + 3,0872X_2X_2 - \quad (67)$$

$$1,1454X_3 - 2,5657X_4 - 9,1791X_1X_2 - 1,9509 X_1X_3 - 2,6249X_1X_4 +$$

$$1,3115X_2X_3 - 0,8008X_2X_4 + 0,7738X_3X_4$$

A Figura 57 apresenta a superfície de resposta correspondente ao modelo dado pela eq. (66). Os resultados da ANOVA mostram que para obter maior velocidade de degradação da amicarbazona são necessárias concentrações iniciais baixas do pesticida e alimentação com alta  $[O_3]$ ; as variáveis pH ( $X_3$ ) e potência da lâmpada ( $X_4$ ) não apresenta influência importante para obter máxima remoção em um tempo mais curto.



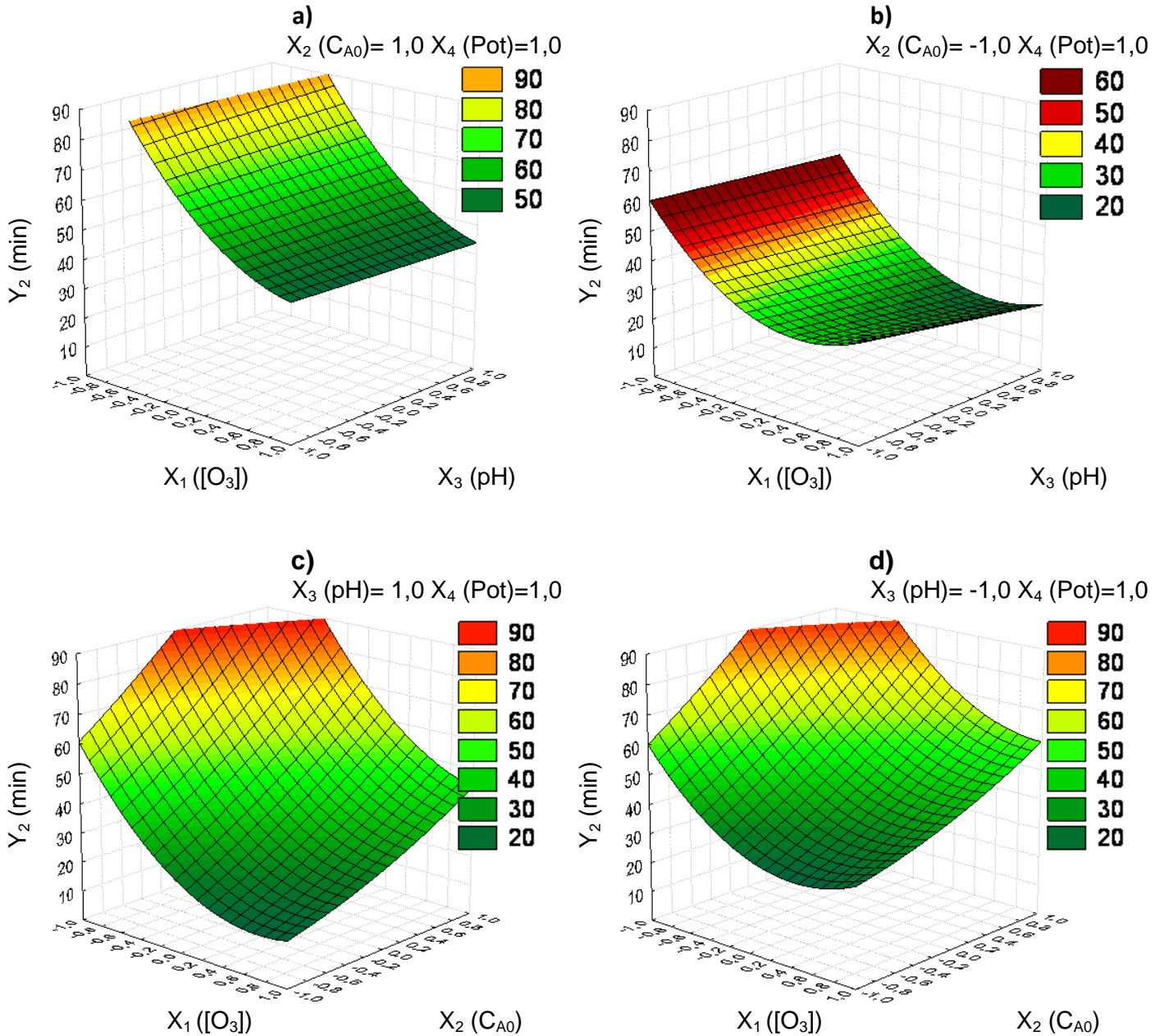


Figura 57 - Superfície de resposta descrita pela eq. (66) para a resposta  $Y_2$ : tempo (min) em que a remoção de amicarbazona é máxima. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.

### 5.6.4.3 Variável dependente $Y_3$ : fração remanescente do COT em relação ao valor inicial ( $COT/COT_0$ ) ao final de 90 minutos de tratamento

A análise de variância (ANOVA) para a resposta  $Y_3$  apresentada na Tabela 25 permite identificar os efeitos significativos negativos das variáveis  $X_1$  ( $F=42,37$ ;  $p=0,0000$ ) e  $X_3$  ( $F=5,91$ ;  $p=0,0236$ ), bem como da interação  $X_2X_3$  ( $F=15,43$ ;  $p=0,0007$ ); e positivo da variável  $X_2$  ( $F=51,61$ ;  $p=0,0000$ ) e do termo quadrático  $X_1^2$  ( $F=17,03$ ;  $p=0,00044$ ). Esses efeitos estão apresentados no diagrama de Pareto (Figura 58) No estudo da resposta  $Y_3$  um efeito negativo corresponde a um favorecimento da remoção de COT, uma vez que essa resposta está associada à concentração de subprodutos orgânicos dissolvidos em solução; um grau de mineralização acentuado corresponde a uma pequena fração  $COT/COT_0$  remanescente.

Tabela 25 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta  $Y_3$ : fração remanescente do COT em relação ao valor inicial ( $COT/COT_0$ ) ao final de 90 minutos de tratamento. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.

Variáveis e interações	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p	Efeito	Intervalo de confiança	Efeito padronizado
A: $X_1$	0,294	1	0,294	42,367	0,000	-0,355	0,055	-6,509
AA	0,118	1	0,118	17,031	0,000	0,361	0,088	4,127
B: $X_2$	0,358	1	0,358	51,605	0,000	0,340	0,047	7,184
BB	0,021	1	0,021	2,998	0,097	-0,121	0,070	-1,732
C: $X_3$	0,041	1	0,041	5,914	0,024	-0,070	0,029	-2,432
D: $X_4$	0,003	1	0,003	0,451	0,509	-0,019	0,029	-0,672
AB	0,000	1	0,000	0,049	0,827	-0,022	0,097	-0,222
AC	0,003	1	0,003	0,381	0,543	-0,033	0,053	-0,617
AD	0,006	1	0,006	0,821	0,375	-0,049	0,054	-0,906
BC	0,107	1	0,107	15,430	0,001	-0,184	0,047	-3,928
BD	0,023	1	0,023	3,334	0,081	0,085	0,047	1,826
CD	0,000	1	0,000	0,052	0,823	0,006	0,028	0,227
Erro total	0,153	22	0,007					
Total (corr.)	1,350	34						

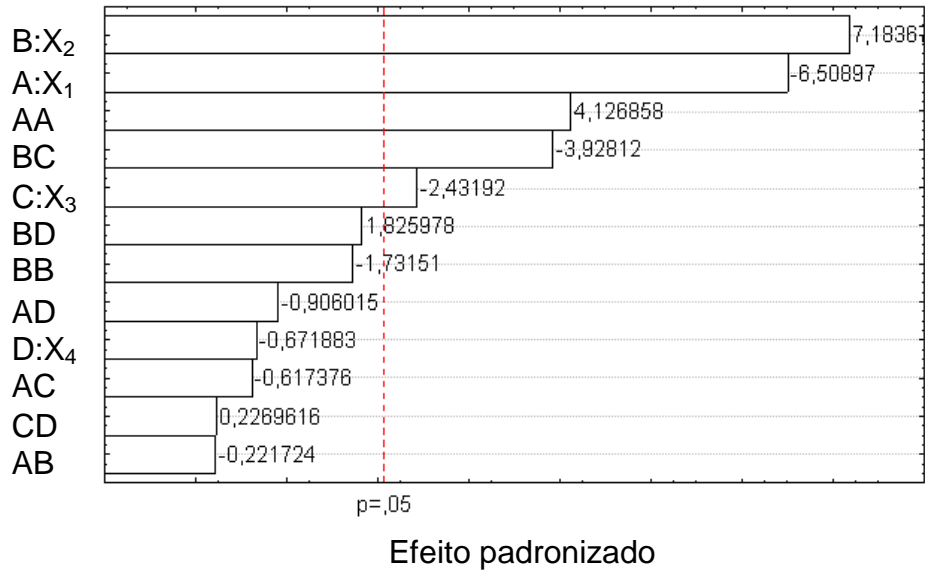


Figura 58 - Diagrama de Pareto para a resposta  $Y_3$ : fração remanescente do  $COT$  em relação ao valor inicial ( $COT/COT_0$ ) ao final de 90 minutos de tratamento. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.

A Figura 59 mostra os valores dos resíduos entre os valores experimentais e calculados da variável dependente  $Y_3$ , em função dos valores calculados da resposta. Os resíduos estão aleatoriamente distribuídos com média zero em torno da linha de resíduo zero.

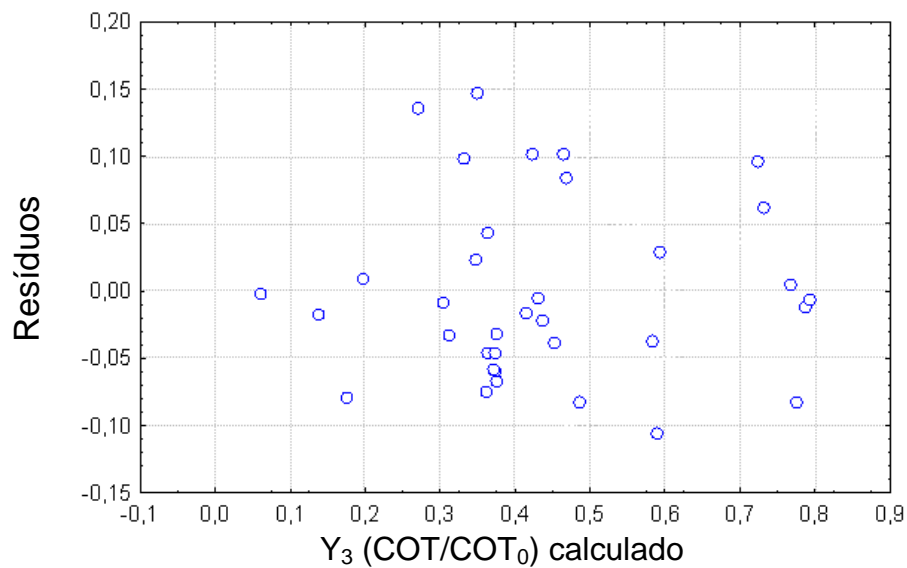


Figura 59 - Distribuição dos resíduos em função dos valores calculados da resposta  $Y_3$ : fração remanescente do  $COT$  em relação ao valor inicial ( $COT/COT_0$ ) ao final de 90 minutos de tratamento.

Para a resposta  $Y_3$  o coeficiente de determinação  $R^2=0,8870$  indica que o modelo ajustado, eq. (68), explica razoavelmente bem a variabilidade dos resultados experimentais em termos de resposta, considerados o erro e o domínio experimental.

$$\begin{aligned}
 Y_3 = & 0,4065 - 0,1777X_1 + 0,1805X_1X_1 + 0,1702X_2 - 0,0606X_2X_2 - & \text{(68)} \\
 & 0,0349X_3 - 0,0096X_4 - 0,0108 X_1X_2 - 0,0164 X_1X_3 - 0,0244 X_1X_4 - \\
 & 0,0921 X_2X_3 + 0,0425X_2X_4 + 0,0032X_3X_4
 \end{aligned}$$

A Figura 60 apresenta a superfície de resposta correspondente ao modelo dado pela eq. (67). Os resultados da ANOVA mostram que concentração final de COT em 90 minutos de tratamento (e logo a fração remanescente da carga orgânica inicial) é afetada pela dosagem correta de  $O_3$  (variável  $X_1$ ); as concentrações menores de COT foram atingidos em pH 4 para todos os exemplos da Figura 60. A partir desses resultados, pode-se inferir que com valores ainda menores de pH poder-se-ia obter maior remoção de COT. Nas Figuras 60 (a) e (b) é possível distinguir o efeito da concentração inicial de amicarbazona (variável  $X_2$ ), sendo que valores baixos de COT não são atingidos em tratamentos realizados com pH 10.

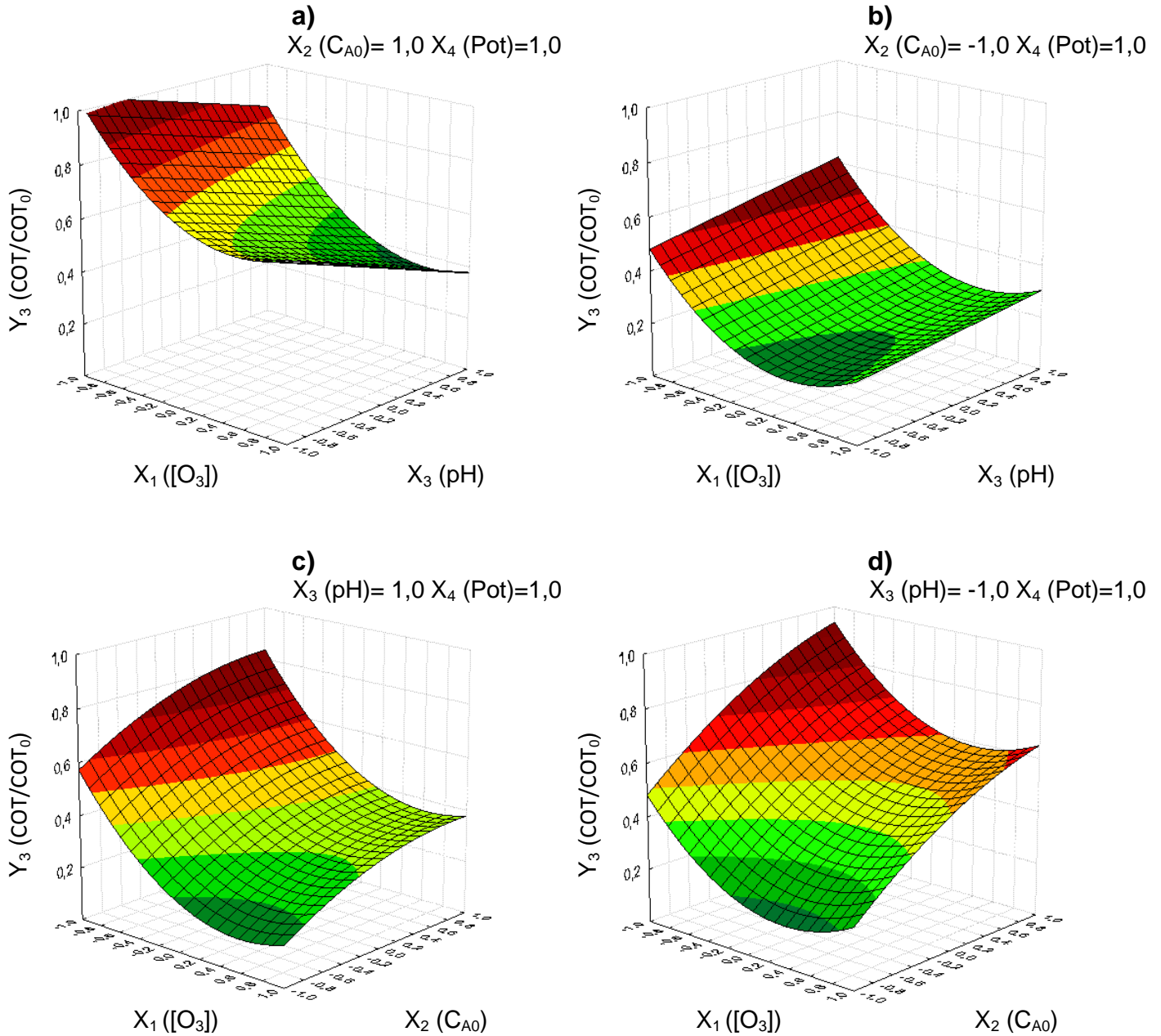


Figura 60 - Superfície de resposta descrita pela eq. (67) para a resposta  $Y_3$ : fração remanescente do  $COT$  em relação ao valor inicial ( $COT/COT_0$ ) ao final de 90 minutos de tratamento. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator, [O<sub>3</sub>];  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução, CA0;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.

#### 5.6.4.4 Variável dependente $Y_4$ : fração remanescente do COT em relação ao valor inicial ( $COT^*/COT_0$ ) no tempo em que a remoção de amicarbazona é máxima

A análise de variância (ANOVA) para a resposta  $Y_4$  apresentada na Tabela 26 permite identificar o efeito significativo positivo apenas da variável  $X_3$  ( $F=335,55$ ;  $p=0,000$ ) conforme mostra também o diagrama de Pareto (Figura 61).

Tabela 26 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta  $Y_4$ : fração remanescente do COT em relação ao valor inicial ( $COT^*/COT_0$ ) no tempo em que a remoção de amicarbazona é máxima. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.

<i>Variáveis e interações</i>	<i>Soma dos quadrados</i>	<i>Graus de liberdade</i>	<i>Quadrado médio</i>	<i>F</i>	<i>p</i>	<i>Efeito</i>	<i>Intervalo de confiança</i>	<i>Efeito padronizado</i>
A: $X_1$	0,012	1	0,012	1,143	0,297	0,071	0,066	1,069
AA	0,039	1	0,039	3,799	0,064	-0,206	0,106	-1,949
B: $X_2$	0,002	1	0,002	0,162	0,691	-0,023	0,057	-0,402
BB	0,009	1	0,009	0,884	0,357	0,080	0,085	0,940
C: $X_3$	0,360	1	0,360	35,552	0,000	0,207	0,035	5,963
D: $X_4$	0,014	1	0,014	1,344	0,259	-0,040	0,035	-1,159
AB	0,001	1	0,001	0,095	0,760	0,036	0,117	0,309
AC	0,027	1	0,027	2,616	0,120	0,104	0,064	1,617
AD	0,000	1	0,000	0,001	0,972	0,002	0,065	0,036
BC	0,009	1	0,009	0,876	0,359	0,053	0,057	0,936
BD	0,015	1	0,015	1,490	0,235	-0,069	0,056	-1,221
CD	0,002	1	0,002	0,176	0,679	-0,014	0,034	-0,420
Erro total	0,223	22	0,010					
Total (corr.)	0,711	34						

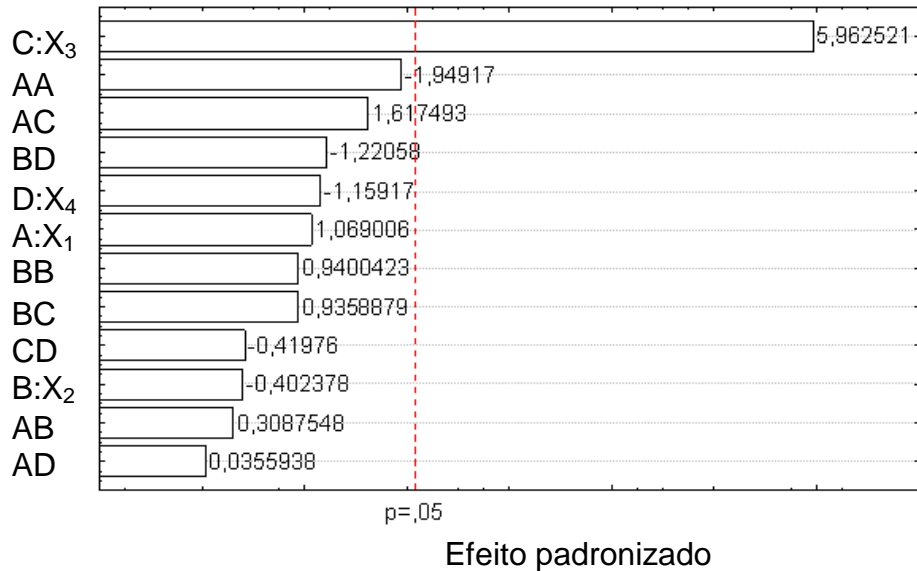


Figura 61 - Diagrama de Pareto para a resposta  $Y_4$ : fração remanescente do  $COT$  em relação ao valor inicial ( $COT^*/COT_0$ ) no tempo em que a remoção de amicarbazona é máxima. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.

A Figura 62 mostra a diferença entre os valores experimentais e os calculados da variável dependente, em função dos valores calculados da resposta. Os resíduos estão aleatoriamente distribuídos com média zero em torno da linha de resíduo zero.

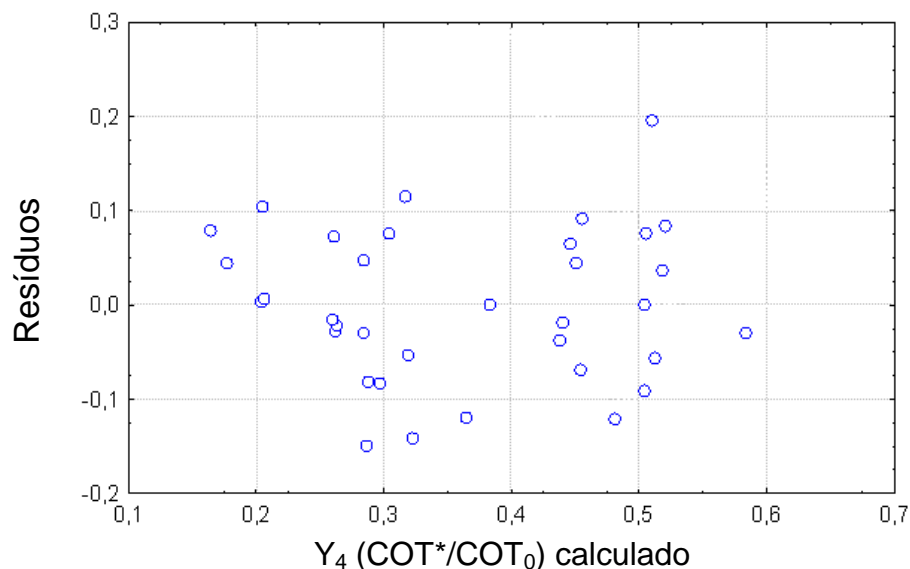


Figura 62 - Distribuição dos resíduos em função dos valores calculados da resposta  $Y_4$ : fração remanescente do  $COT$  em relação ao valor inicial ( $COT^*/COT_0$ ) no tempo em que a remoção de amicarbazona é máxima.

Para a resposta  $Y_4$ , o coeficiente de determinação  $R^2=0,6860$  indica que o modelo ajustado, eq.(69), explica pobremente a variabilidade dos resultados

experimentais em termos de resposta, considerados o erro e o domínio experimental.

$$Y_4 = 0,3777 + 0,0353X_1 - 0,1030 X_1X_1 - 0,0115X_2 + 0,0398X_2X_2 + \quad (69)$$

$$0,1034X_3 - 0,02X_4 + 0,0181X_1X_2 + 0,052X_1X_3 + 0,0012X_1X_4 +$$

$$0,0265X_2X_3 - 0,0344X_2X_4 - 0,0072X_3X_4$$

A Figura 63 apresenta a superfície de resposta correspondente ao modelo dado pela eq. (68). Os resultados da ANOVA mostram que no tempo em que é atingida a máxima degradação de amicarbazona a fração remanescente do COT é influenciada significativamente pelo o pH, de tal forma que para valores elevados (ao redor de pH 10) obter-se-iam valores de COT remanescentes maiores do que em valores baixos (ao redor de pH 4), e a degradação só acontece a partir de compostos derivados do amicarbazona. Aliás, a curvatura das Figuras 63 (a) e (b) sugere que apesar do efeito quadrático  $X_1^2$  não ser estatisticamente significativo ( $F=3,79$ ;  $p=0,0641$ ), seu efeito sobre a concentração de COT no tempo em que é atingida máxima degradação de amicarbazona é grande (-0,206), tendo como consequência que concentrações iniciais baixas de amicarbazona levam a obter em um tempo menor reações que ocorrem unicamente a partir dos subprodutos da degradação da amicarbazona.



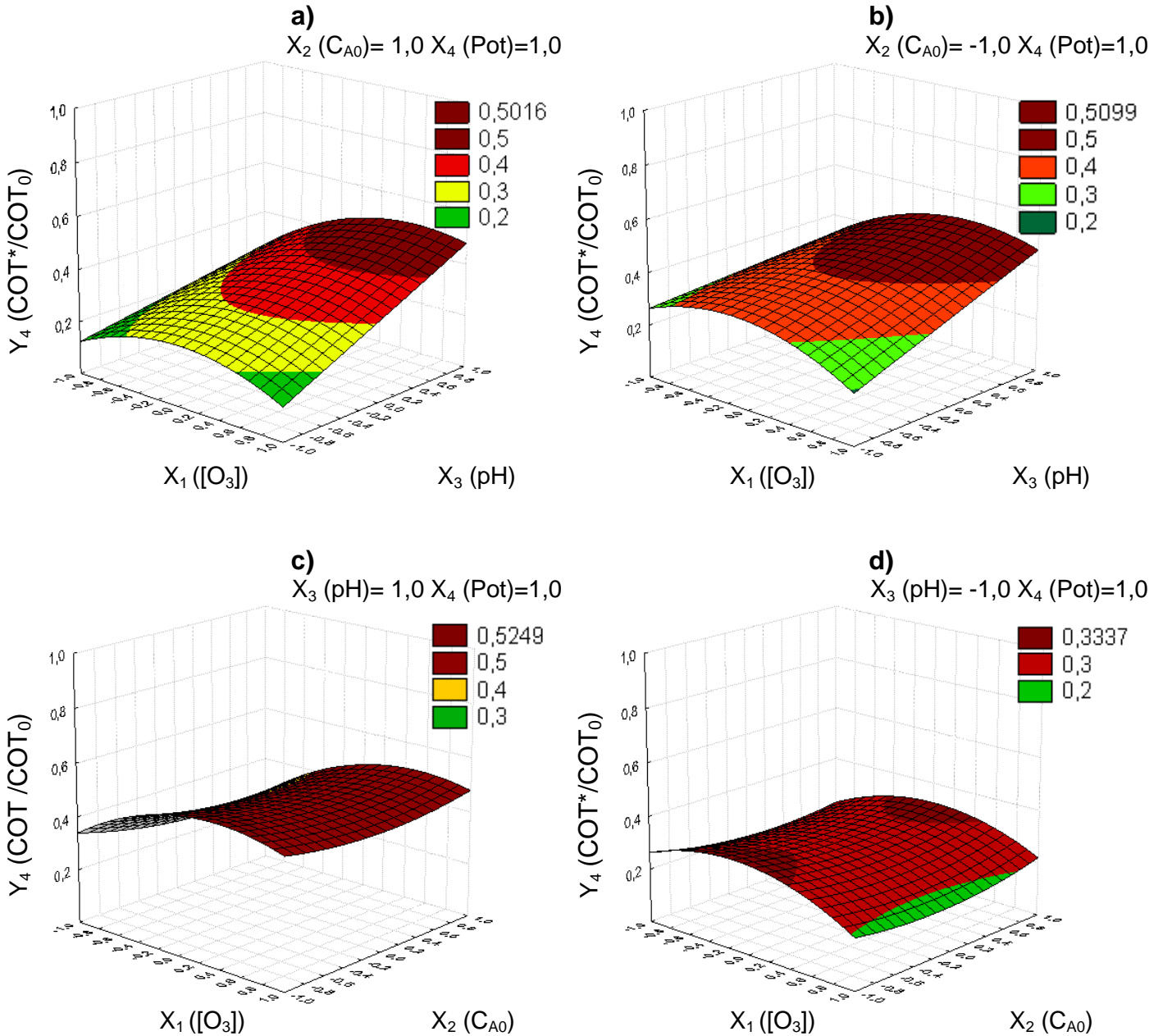


Figura 63 - Superfície de resposta descrita pela eq. (68) para a resposta  $Y_4$ : fração remanescente do COT em relação ao valor inicial ( $COT^*/COT_0$ ) no tempo em que a remoção de amicarbazona é máxima. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator, [O<sub>3</sub>];  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução, C<sub>A0</sub>;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.

#### 5.6.4.5 Variável dependente $Y_5$ : tempo (min) em que a formação de subprodutos de degradação é máxima

A análise de variância (ANOVA) para a resposta  $Y_5$  apresentada na Tabela 27 separa a variabilidade da resposta, conforme as contribuições de cada efeito e permite identificar os efeitos significativos negativo importantes das variáveis  $X_1$

( $F=125,86$ ;  $p=0,0000$ ),  $X_3$  ( $F=24,79$ ;  $p=0,0000$ ) e da interação  $X_1X_2$  ( $F=12,86$ ;  $p=0,0017$ ), bem como os efeitos positivos da variável  $X_2$  ( $F=63,78$ ;  $p=0,0000$ ) e do termo quadrático  $X_1^2$  ( $F=37,96$ ;  $p=0,0000$ ), apresentados no diagrama de Pareto (Figura 64).

Tabela 27 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta  $Y_5$ : tempo (min) em que a formação de subprodutos de degradação é máxima. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.

Variáveis e interações	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F	p	Efeito	Intervalo de confiança	Efeito padronizado
A: $X_1$	8497,56	1	8497,556	125,859	0,000	-60,396	5,384	-11,219
AA	2562,91	1	2562,910	37,960	0,000	53,151	8,627	6,161
B: $X_2$	4306,01	1	4306,011	63,777	0,000	37,310	4,672	7,986
BB	0,52	1	0,524	0,008	0,931	0,608	6,906	0,088
C: $X_3$	1673,84	1	1673,838	24,792	0,000	-14,096	2,831	-4,979
D: $X_4$	1,01	1	1,009	0,015	0,904	-0,346	2,826	-0,122
AB	868,38	1	868,380	12,862	0,002	-34,321	9,570	-3,586
AC	33,79	1	33,789	0,501	0,487	-3,713	5,248	-0,707
AD	166,89	1	166,894	2,472	0,130	-8,341	5,305	-1,572
BC	64,50	1	64,501	0,955	0,339	-4,518	4,622	-0,977
BD	221,99	1	221,989	3,288	0,083	8,332	4,595	1,813
CD	306,02	1	306,024	4,533	0,045	5,972	2,805	2,129
Erro total	1485,37	22	67,517					
Total (corr.)	24696,87	34						

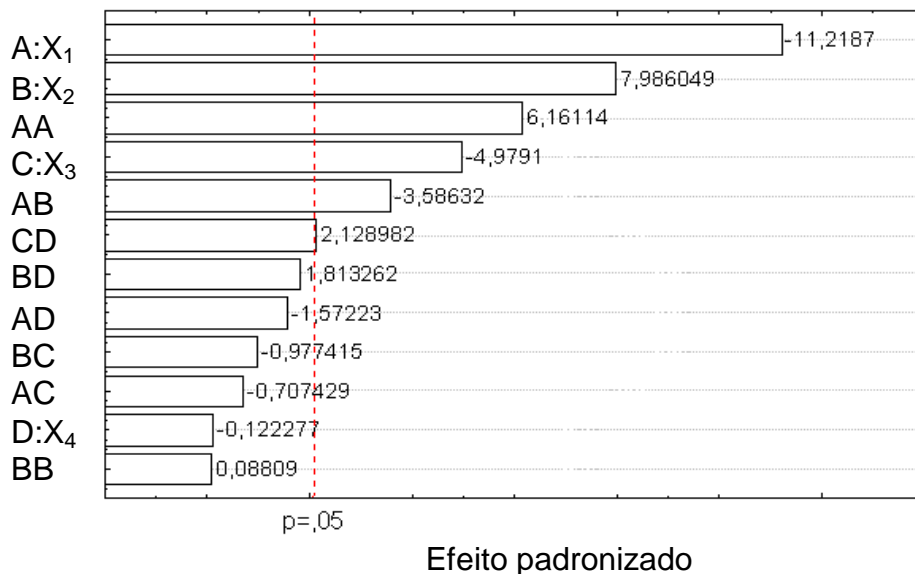


Figura 64 - Diagrama de Pareto para a resposta  $Y_5$ : tempo (min) em que a formação de subprodutos de degradação é máxima. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.

A Figura 65 mostra a distribuição adequada dos valores dos resíduos entre valores experimentais e calculados da variável dependente, em função dos valores calculados.

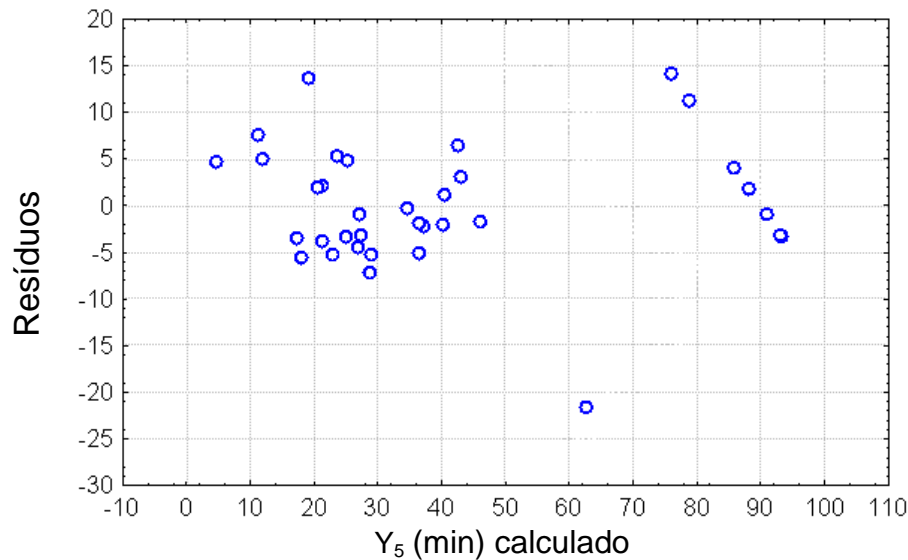


Figura 65 - Distribuição dos resíduos em função dos valores calculados da resposta Y5: tempo (min) em que a formação de subprodutos de degradação é máxima.

Para a resposta  $Y_5$  o coeficiente de determinação  $R^2=0,9399$  indica que o modelo ajustado, eq.(70), explica bem a variabilidade dos resultados experimentais em termos de resposta, considerados o erro e o domínio experimental.

$$Y_5 = 31,754 - 30,198X_1 + 26,5753 X_1X_1 + 18,6549X_2 + 0,3042X_2X_2 - 7,048X_3 - 0,1728X_4 - 17,1607X_1X_2 - 1,8564X_1X_3 - 4,1707X_1X_4 - 2,259X_2X_3 + 4,1659X_2X_4 + 2,9861X_3X_4 \quad (70)$$

A Figura 66 apresenta a superfície de resposta correspondente ao modelo dado pela eq. (69). Os resultados mostram que o tempo de máxima geração de subprodutos da degradação da amicarbazona (expressos coletivamente como  $COT^{sub}$ ) é influenciado fortemente pela concentração de  $[O_3]$ , o que se deve ao fato de concentrações elevadas de  $O_3$  influenciarem mais fortemente na degradação da amicarbazona que na remoção de COT. Isto significa que os subprodutos gerados podem ser mais recalcitrantes que o composto original, já que os subprodutos em tempos de tratamento menores que 20 minutos não são degradados pelo ozônio. Nas Figuras 66 (c) e (d) é possível observar a importância do pH na geração de subprodutos: a pH elevado (pH 10) e concentrações iniciais de amicarbazona baixas

são obtidos picos de subprodutos em tempos menores. O efeito da potência da lâmpada ( $X_4$ ) não é significativo, mas bem próximo de sê-lo; esse efeito é positivo, sugerindo que para baixas potências radiantes ocorre formação de subprodutos em menor tempo.

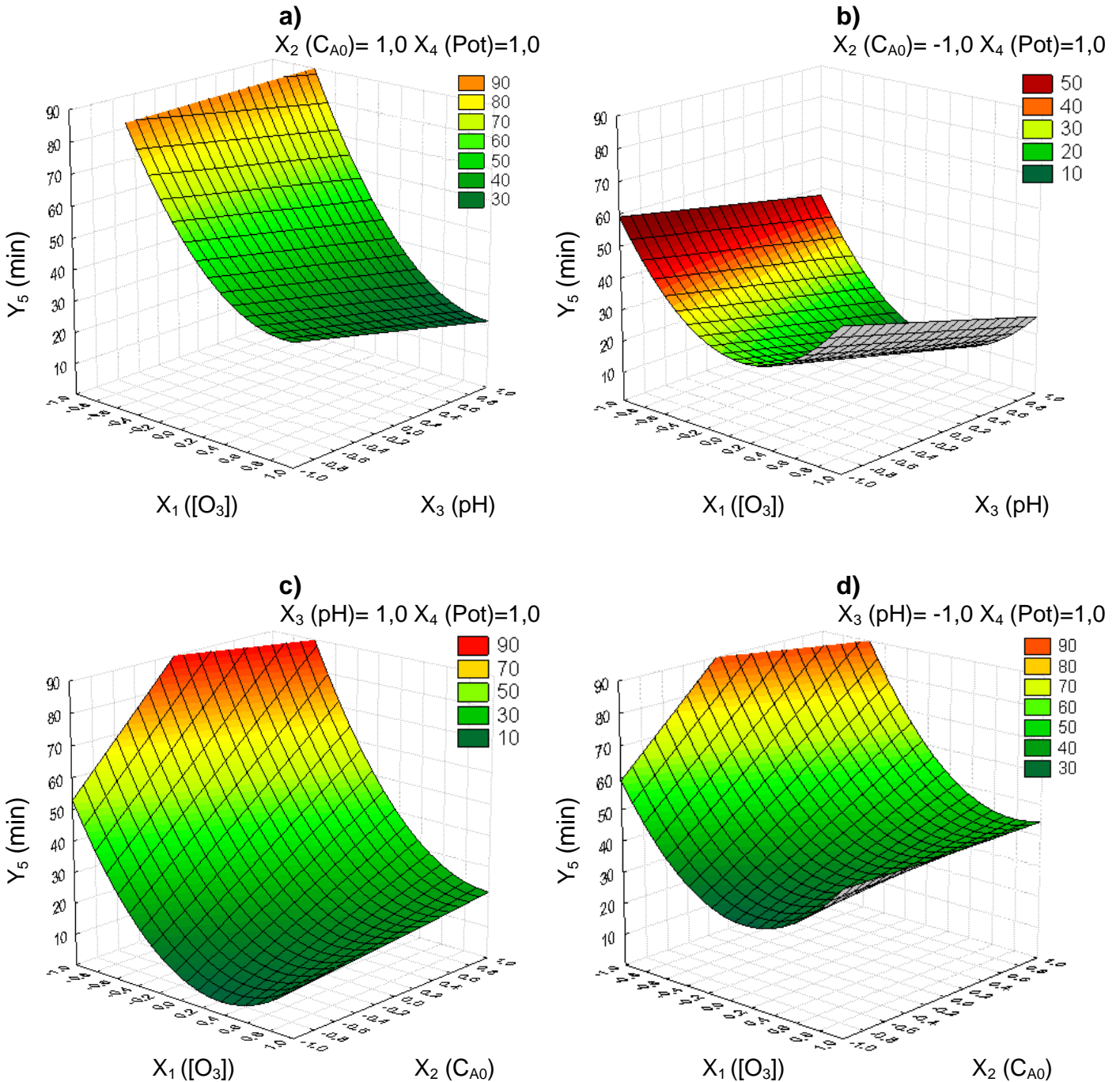


Figura 66 - Superfície de resposta descrita pela eq. (69) para a resposta  $Y_5$ : tempo (min) em que a formação de subprodutos de degradação é máxima. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.

#### 5.6.4.6 Variável dependente $Y_6$ : taxa inicial ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) de remoção de amicarbazona

A análise de variância (ANOVA) para a resposta  $Y_6$  apresentada na Tabela 28 permite identificar os efeitos significativos positivos das variáveis  $X_1$  ( $F=62,75$ ;  $p=0,000$ ),  $X_3$  ( $F=12,09$ ;  $p=0,0021$ ) e da interação  $X_1X_3$  ( $F=5,66$ ;  $p=0,0265$ ), como mostra o diagrama de Pareto (Figura 67).

Tabela 28 - Análise de variância (ANOVA) para a resposta  $Y_6$ : taxa inicial ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) de remoção de amicarbazona. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{AO}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.

<b>Variáveis e interações</b>	<b>Soma dos quadrados</b>	<b>Graus de liberdade</b>	<b>Quadrado médio</b>	<b>F</b>	<b>P</b>	<b>Efeito</b>	<b>Intervalo de confiança</b>	<b>Efeito padronizado</b>
A: $X_1$	55,065	1	55,065	62,746	0,000	4,862	0,614	7,921
AA	0,315	1	0,315	0,359	0,555	0,589	0,984	0,599
B: $X_2$	3,057	1	3,057	3,483	0,075	0,994	0,533	1,866
BB	2,192	1	2,192	2,497	0,128	-1,244	0,787	-1,580
C: $X_3$	10,613	1	10,613	12,094	0,002	1,122	0,323	3,478
D: $X_4$	0,013	1	0,013	0,015	0,905	-0,039	0,322	-0,120
AB	1,810	1	1,810	2,062	0,165	1,567	1,091	1,436
AC	4,964	1	4,964	5,657	0,026	1,423	0,598	2,378
AD	0,641	1	0,641	0,731	0,402	-0,517	0,605	-0,855
BC	0,372	1	0,372	0,424	0,522	-0,343	0,527	-0,651
BD	0,604	1	0,604	0,688	0,416	-0,435	0,524	-0,830
CD	0,537	1	0,537	0,611	0,443	-0,250	0,320	-0,782
Erro total	19,307	22	0,878					
Total (corr.)	108,299	34						

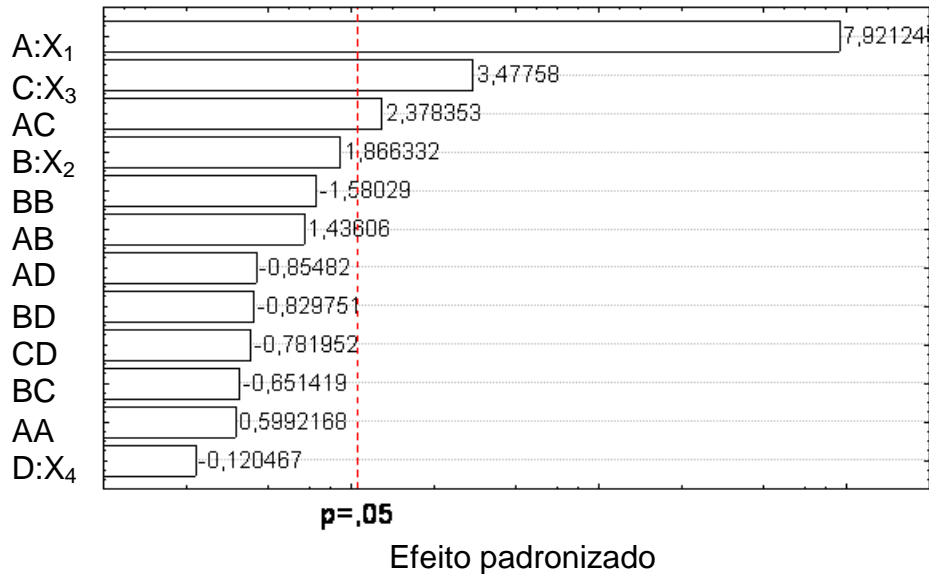


Figura 67 - Diagrama de Pareto para a resposta  $Y_6$ : taxa inicial ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) de remoção de amicarbazona. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator,  $[O_3]$ ;  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{AO}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.

A Figura 68 mostra a diferença entre os valores experimentais e os calculados da variável dependente, em função dos valores calculados de  $Y_6$ . Os resíduos estão aleatoriamente distribuídos com média zero em torno da linha de resíduo zero.

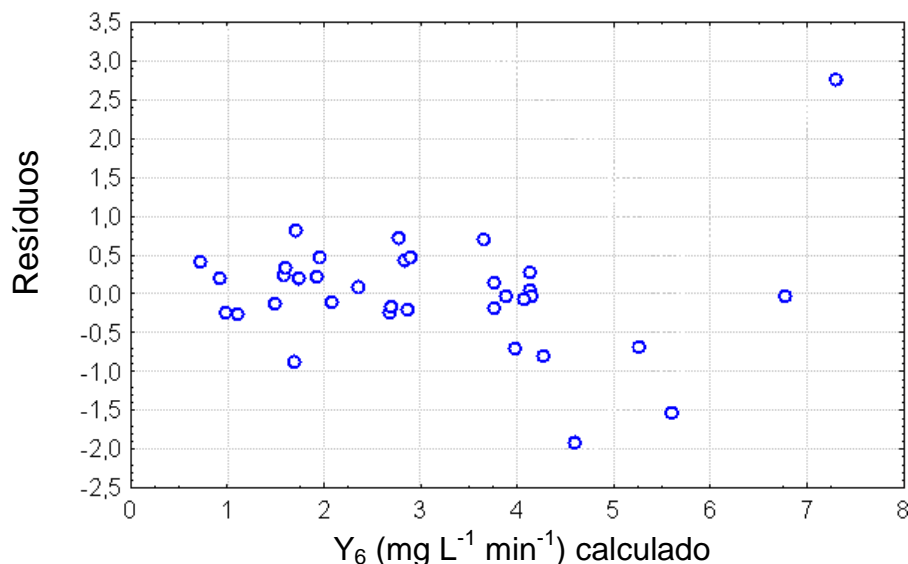


Figura 68 - Distribuição dos resíduos em função dos valores calculados da resposta  $Y_6$ : taxa inicial ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) de remoção de amicarbazona.

Para a resposta  $Y_6$  o coeficiente de determinação  $R^2=0,7960$  indica que o modelo ajustado, eq. (71), explica razoavelmente a variabilidade dos resultados

experimentais em termos de resposta, considerados o erro e o domínio experimental.

$$Y_6 = 3,3016 + 2,4309X_1 - 0,2947X_1X_1 + 0,497X_2 - 0,6221X_2X_2 + \quad (71)$$

$$0,5612X_3 - 0,0194X_4 - 0,7834X_1X_2 + 0,7115 X_1X_3 - 0,2585X_1X_4 -$$

$$0,1716X_2X_3 - 0,2173 X_2X_4 - 0,125X_3X_4$$

A Figura 69 apresenta a superfície de resposta correspondente ao modelo dado pela eq. (70). É possível observar que valores altos de  $[O_3]$  em pH 10 permitem obter taxas iniciais de degradação altas; a comparação das Figuras 69 (a) e (b) permite observar que este efeito é mais significativo para tratamentos com concentrações iniciais de amicarbazona altas.



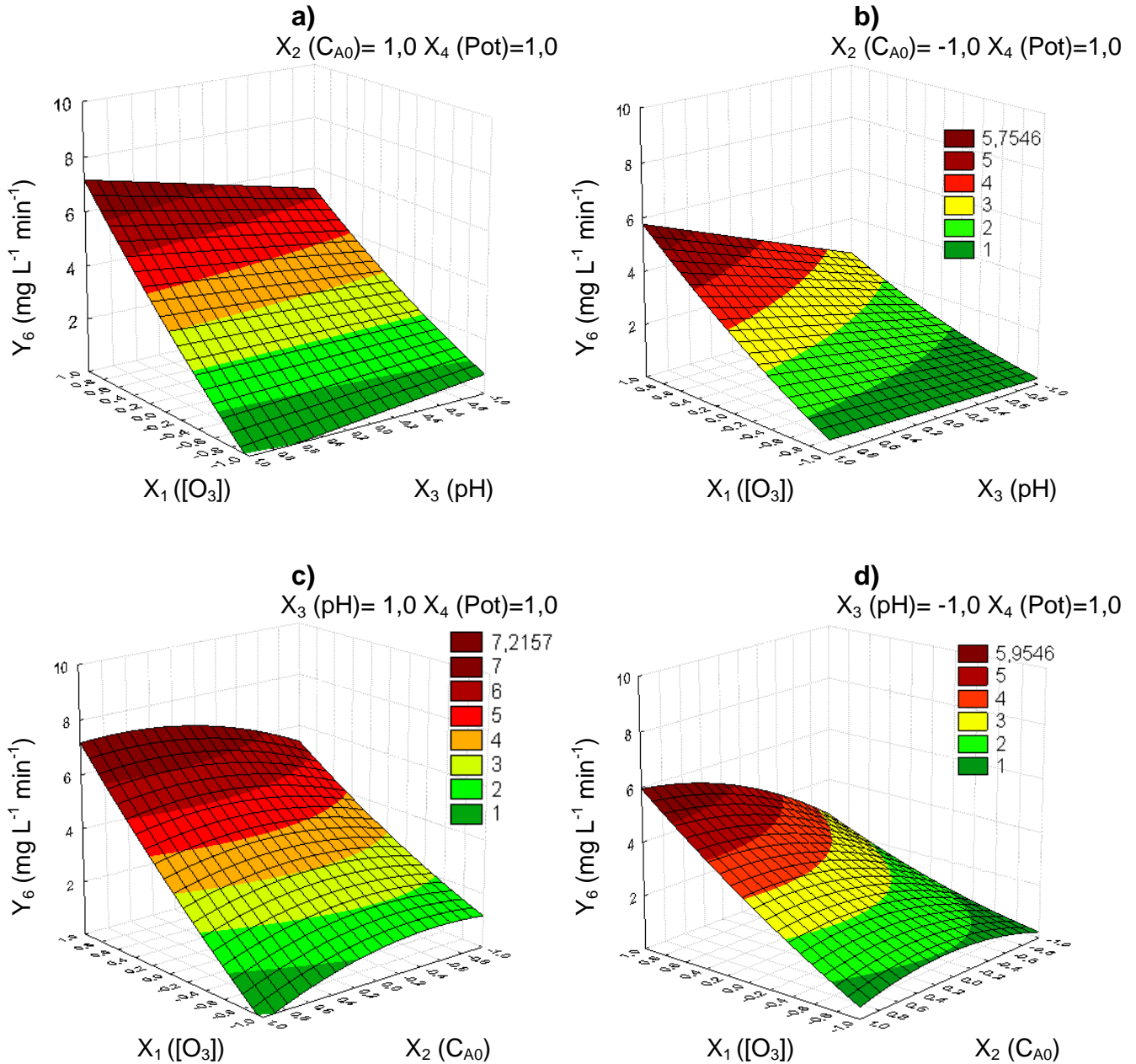


Figura 69 - Superfície de resposta descrita pela eq. (70) para a resposta  $Y_6$ : taxa inicial (mg L<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) de remoção de amicarbazona. Consideram-se 95% de confiança e 24 graus de liberdade ( $t=2,0643$ ).  $X_1$ : variável codificada correspondente à concentração de ozônio na entrada do reator, [O<sub>3</sub>];  $X_2$ : variável codificada correspondente à concentração inicial de amicarbazona na solução,  $C_{A0}$ ;  $X_3$ : variável codificada correspondente ao pH;  $X_4$ : variável codificada correspondente à potência elétrica da lâmpada.



## 6 CONCLUSÕES

No presente trabalho estudou-se do processo ozônio/UV para degradação do pesticida amicarbazona em solução aquosa. A amicarbazona foi selecionada por ser um herbicida relativamente novo e largamente utilizada na cultura canavieira e pelo fato de não haver estudos na literatura quanto à sua degradação por processos de oxidação com ozônio/UV.

Os resultados deste trabalho indicam que soluções de amicarbazona com concentração inicial por volta de  $60 \text{ mg L}^{-1}$  não sofrem hidrólise após 90 minutos em pH 4 e 10, assim tal efeito pôde ser desconsiderado na análise dos demais experimentos realizados no trabalho.

A amicarbazona em solução aquosa foi degradada por fotólise direta UV, após 90 minutos de irradiação em meio saturado com  $\text{O}_2$ , atingindo remoção de 25% a 40% da concentração inicial, mas a concentração de COT não foi afetada. Não se observou influência do pH e da potência da lâmpada durante a fotólise.

A oxidação com ozônio na ausência de UV permitiu obter degradação total da amicarbazona após 50 minutos de tratamento. Nesse caso, o pH influenciou fortemente a velocidade de remoção de COT, que ocorreu com comportamento de pseudo primeira ordem para pH 10 e de ordem zero para pH 4.

A ação do ozônio no processo  $\text{O}_3/\text{UV}$  não se mostrou dependente da potência da lâmpada nas condições estudadas (75 W ou 36 W), não tendo sido observadas diferenças significativas na velocidade de degradação de amicarbazona, em que pesem pequenas diferenças quanto à remoção de COT, embora consideradas não significativas.

O aumento do pH influenciou negativamente a taxa de remoção de COT, sugerindo que o processo de degradação do pesticida tenha sido retardado em maior pH devido à decomposição do ozônio nessas condições e à formação insuficiente de radicais hidroxila, de modo que o ataque de ozônio molecular via direta, em pH 4, mostrou-se mais favorável, ficando em evidência que a velocidade de remoção de COT é influenciada pelas vias direta e indireta de ação do ozônio.

Para baixas concentrações de amicarbazona a velocidade de degradação mostrou-se realmente alta, com degradação praticamente total em menos de 40 minutos de tratamento para quase todas as condições estudadas neste trabalho; degradação total do pesticida foi observada em tempos inferiores a 20 minutos de tratamento para concentrações altas de ozônio. De modo geral, as taxas de degradação da amicarbazona e de remoção de COT foram maiores em experimentos realizados com baixa concentração inicial da amicarbazona e/ou alta concentração de ozônio à entrada do reator.

O efeito do aumento de pH sobre a remoção de amicarbazona mostrou-se mais importante apenas para baixas concentrações de ozônio alimentado ao reator; por outro lado, é nítido o efeito do aumento do pH no sentido de promover a mineralização do herbicida e a remoção de produtos de degradação formados. Sendo baixa ou alta a concentração de ozônio a degradação de amicarbazona é efetiva, porém para alcançar a mineralização dos subprodutos formados é necessário maior consumo de ozônio, já que os subprodutos formados a partir do pesticida mostram ser de difícil degradação. Em pH maior a taxa de mineralização é maior, já que o ataque ocorre predominantemente pela ação de radicais hidroxila (via indireta).

A análise estatística comprovou resultados satisfatórios para todas as variáveis dependentes analisadas.

Em suma, os resultados permitem concluir que é possível utilizar a técnica de ozonização para tratamento de águas e efluentes contaminadas com amicarbazona, porém a aplicação em escala industrial requer o estudo de outros fatores (como, por exemplo, a eficiência da transferência de massa e tempo de contato gás-líquido no reator), além da necessária avaliação econômica e comparação com alternativas de tratamento. Para remoção do carbono orgânico associado aos subprodutos remanescentes, após a total degradação do pesticida, sugere-se a aplicação de tratamento biológico posterior ao POA baseado na ozonização, cuja viabilidade deve ser avaliada a partir da avaliação prévia da biodegradabilidade do efluente ozonizado e após a remoção total do herbicida contaminante.

## 7 SUGESTÕES PARA CONTINUIDADE DO ESTUDO

- Estudo detalhado da toxicidade e biodegradabilidade associada à geração de subprodutos de degradação da amicarbazona;

- Identificação de subprodutos de degradação por meio de espectrometria de massas e estabelecimento de mecanismos de degradação em diferentes pH;

- Correlação da toxicidade e quantificação de subprodutos ( $COT^{sub}$ ) por cromatografia líquida;

- Otimização das condições de degradação da amicarbazona e mineralização de produtos de degradação.

## 8 REFERÊNCIAS

AGUSTINA, T. E.; ANG, H. M; VAREEK, V. K. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 6, 264-273, 2005.

AIA. Defensivos Agrícolas: expectativas conservadoras para o mercado. 1-3, 2009.

ALVARES, A. B. C.; DIAPER, C.; PARSON,S S. A. Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters - A review. *Environmental Technology*, 22, 409-427, 2001<sup>a</sup>.

\_\_\_\_\_. Partial oxidation of hydrolysed and unhydrolysed textile azo dyes by ozone and the effect on biodegradability. *Process Safety and Environmental Protection*, 79, 103-108, 2001b.

ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today*, 53, 51-59, 1999.

ANIPSITAKIS, G. P. Cobalt/peroxymonosulfate and related oxidizing reagents for water treatment. In *Civil and Environmental Engineering of the College of Engineering*, 219. University of Cincinnati, 2005.

ANVISA. Monografias Autorizadas A41. ed. A. N. d. V. Sanitaria, 2012.

ARROJO, S.; NERIN, C.; BENITO, Y. Application of salicylic acid dosimetry to evaluate hydrodynamic cavitation as an advanced oxidation process. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14, 343-349,2007.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; TUHKANEN, T. Advanced treatment of dyehouse effluents by Fe(II) and Mn(II)-catalyzed ozonation and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> process. *Water Science and Technology*, 42, 13-18, 2000.

\_\_\_\_\_.Treatability of simulated reactive dye-bath wastewater by photochemical and non-photochemical advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances; Environmental Engineering*, 35, 775-793, 2000<sup>a</sup>.

ARSLAN, I.; BALCIOGLU, I. A.; TUHKANEN, T.; BAHNEMANN, D. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C versus TiO<sub>2</sub>/UV-A treatment for reactive dye wastewater. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 126, 903-911,2000.

AUGUGLIARO, V.; LITTER, M.; PALMISANO, L.; SORIA, J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 7, 127-144, 2006.

AUNGPRADIT, T.; SUTTHIVAIYAKIT, P.; MARTENS, D.; SUTTHIVAIYAKIT, S.; KETTRUP, A. A. F. Photocatalytic degradation of triazophos in aqueous titanium dioxide suspension: Identification of intermediates and degradation pathways. *Journal of Hazardous Materials*, 146, 204-213, 2007.

BALAKRISHNAN, P. A.; ARUNAGIRI, A.; RAO, P. G. Ozone generation by silent electric discharge and its application in tertiary treatment of tannery effluent. *Journal of Electrostatics*, 56, 77-86, 2002.

BALCIOGLU, I. A.; ALATON, I. A.; OTKER, M.; BAHAR, R.; BAKAR, N.; IKIZ, M. Application of advanced oxidation processes to different industrial wastewaters. *Journal of Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances; Environmental Engineering*, 38, 1587-1596, 2003.

BALCIOGLU, I. A.; ARSLAN, I. Partial oxidation of reactive dyestuffs and synthetic textile dye-bath by the O-3 and O-3/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Water Science and Technology*, 43, 221-228, 2001.

BALCIOGLU, I. A.; SARAC, C.; KIVILCIMDAN, C.; TARLAN, E. Application of ozonation and biotreatment for forest industry wastewater. *Ozone-Science; Engineering*, 28, 431-436, 2006.

BELTRÁN, F. J. Ozone reaction kinetics for water and wastewater systems. Boca Ratón: Lewis Publishers, 2004.

BESCHKOV, V.; BARDARSKA, G.; GULYAS, H.; SEKOULOV, I. Degradation of triethylene glycol dimethyl ether by ozonation combined with UV irradiation or hydrogen peroxide addition. *Water Science and Technology*, 36, 131-138, 1997.

BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. Photocatalytic degradation for environmental applications - a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 102-116, 2002.

BROSEUS, R.; VINCENT, S.; ABOULFADL, K.; DANESHVAR, A.; SAUVE, S.; BARBEAU, B.; PREVOST, M. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water Research*, 43, 4707-4717, 2009.

BUCHANAN, I.; LIANG, H. C.; KHAN, W.; LIU, Z. K.; SINGH, R.; IKEHATA, K.; CHELME-AYALA, P. Pesticides and Herbicides. *Water Environment Research*, 81, 1731-1816, 2009.

BURROWS, H. D.; CANLE, M.; SANTABALLA, J. A.; STEENKEN, S. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *Journal of Photochemistry and Photobiology B-Biology*, 67, 71-108, 2002.

CAMEL, V.; BERMOND, A. The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment. *Water Research*, 32, 3208-3222, 1998.

CAVENAGHI, A. L.; ROSSI, C. V. S.; NEGRISOLI, E.; COSTA, E. A. D.; VELINI, E. D.; TOLEDO, R. E. B. Performance of amicarbazone applied on sugarcane straw. *Planta Daninha*, 25, 831-837, 2007.

CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. *Water Research*, 34, 366-377, 2000.

CHIRON, S.; RODRIGUEZ, A.; FERNANDEZ-ALBA, A. Application of gas and liquid chromatography mass spectrometry to the evaluation of pirimiphos methyl degradation products in industrial water under ozone treatment. *Journal of Chromatography A*, 823, 97-107, 1998.

CHITOSE, N.; UETA, S.; SEINO, S.; YAMAMOTO, T. A. Radiolysis of aqueous phenol solutions with nanoparticles. 1. Phenol degradation and TOC removal in solutions containing TiO<sub>2</sub> induced by UV, gamma-ray and electron beams. *Chemosphere*, 50, 1007-1013, 2003.

CLAVER, A.; ORMAD, P.; RODRIGUEZ, L.; OVELLEIRO, J. L. Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). *Chemosphere*, 64, 1437-1443, 2006.

COLLIGNON, A.; MARTIN, G.; MARTIN, N.; LAPLANCHE, A. Bulking reduced with the use of ozone - study of the mechanism of action versus bacteria. *Ozone-Science; Engineering*, 16, 385-402, 1994.

CONTRERAS, S.; OLLIS, D. F.; ESPLUGAS, S. Sequential ozonation and biological oxidation of wastewaters: A model including biomass inhibition by residual oxidant. *Ozone-Science; Engineering*, 25, 95-105, 2003.

CORBI, J. J.; FROEHLICH, C. G.; STRIXINO, S. T.; DOS SANTOS, A. Bioaccumulation of metals in aquatic insects of streams located in areas with sugar cane cultivation. *Quimica Nova*, 33, 644-648, 2010.

CORBI, J. J.; STRIXINO, S. T.; DO SANTOS, A.; DEL GRANDE, M. Environmental diagnostic of metals and organochlorinated compounds in streams near sugar cane plantations activity (Sao Paulo State, Brazil). *Quimica Nova*, 29, 61-65, 2006.

CORTES, S.; SARASA, J.; ORMAD, P.; GRACIA, R.; OVELLEIRO, J. L. Comparative efficiency of the systems O<sub>3</sub>/high pH and O<sub>3</sub>/catalyst for the oxidation of chlorobenzenes in water. *Ozone-Science; Engineering*, 22, 415-426, 2000.

DAYAN, F. E.; TRINDADE, M. L. B.; VELINI, E. D. Amicarbazone, a New Photosystem II Inhibitor. *Weed Science*, 57, 579-583, 2009.

DE WITTE, B.; VAN LANGENHOVE, H.; DEMEESTERE, K.; DEWULF, J. Advanced Oxidation of Pharmaceuticals: Chemical Analysis and Biological Assessment of Degradation Products. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 41, 215-242, 2011.

DESBROW, C.; ROUTLEDGE, E. J.; BRIGHTY, G. C.; SUMPTER, J. P.; WALDOCK, M. Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening. *Environmental Science; Technology*, 32, 1549-1558, 1998.

DEZOTTI, M. C. Processos e técnicas para o controle ambiental de efluentes líquidos. Rio de Janeiro - Brasil: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2008.

DROZDYNSKI, D.; FOLKMAN, W.; KOWALSKA, J. Pesticide residues in surface water samples collected in areas of intensive agricultural practice of the wielkopolska province (2006-2007). In *Proceedings of Ecopole 2009*, Vol 3 No 2, eds. M. Waclawek, M. Kraitr, J. Skrzypski; W. Waclawek, 445-449, 2009.

ECHIGO, S.; YAMADA, H.; MATSUI, S.; KAWANISHI, S.; SHISHIDA, K. Comparison between O-3/VUV, O-3/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, VUV and O-3 processes for the decomposition of organophosphoric acid triesters. *Water Science and Technology*, 34, 81-88, 1996.

FALLMANN, H.; KRUTZLER, T.; BAUER, R.; MALATO, S.; BLANCO, J. Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. *Catalysis Today*, 54, 309-319, 1999.

FAN, Q. P.; WANG, X.; LI, Y. D. Photo-catalytic activity and life time of the TiO<sub>2</sub> nano-particles. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 19, 521-526, 2003.

FERREIRA, S. L. C.; DOS SANTOS, W. N. L.; QUINTELLA, C. M.; NETO, B. B.; BOSQUE-SENDRA, J. A. Doehlert matrix: a chemometric tool for analytical chemistry - review. *Talanta*, 63, 1061-1067, 2004.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N.; PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, 23, 504-511, 2000.

FRIMMEL, F. H.; ZWIENER, C.; KLEISER, G. Oxidation methods in water treatment. *Nachrichten Aus Der Chemie*, 48, 32-35, 2000.

GARCIA-JARES, C.; REGUEIRO, J.; BARRO, R.; DAGNAC, T.; LLOMPART, M. Analysis of industrial contaminants in indoor air. Part 2. Emergent contaminants and pesticides. *Journal of Chromatography A*, 1216, 567-597, 2009.

GLAZE, W. H.; KANG, J. W.; CHAPIN, D. H. The chemistry of water-treatment processes involving ozone, hydrogen-peroxide and ultraviolet-radiation. *ozone-science; Engineering*, 9, 335-352, 1987.

GODINHO TEIXEIRA, S. C.; CANELA, M. C. Degradation of Padron (R) by photochemical processes using artificial and sunlight radiation. *Quimica Nova*, 30, 1830-1834, 2007.

GOGATE, P. R.; PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501-551, 2004a.

\_\_\_\_\_. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances in Environmental Research*, 8, 553-597, 2004b.

GOTTSCHALK, C.; SAUPE, A.; LIBRA, J. A. Ozonation of water and waste water : a practical guide to understanding ozone and its application. Weinheim, [etc.]: Wiley-VCH, 2002.

GRIGGS, M. Absorption coefficients of ozone in ultraviolet and visible regions. *Journal of Chemical Physics*, 49, 857, 1968.

HOIGNE, J.; BADER, H. Role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous-solutions. *Water Research*, 10, 377-386, 1976.

\_\_\_\_\_. Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater - reaction kinetic approach. *Progress in Water Technology*, 10, 657-671, 1978.

\_\_\_\_\_. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic-compounds in water .1. non-dissociating organic-compounds. *Water Research*, 17, 173-183, 1983a

\_\_\_\_\_. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic-compounds in water .2. dissociating organic-compounds. *Water Research*, 17, 185-194, 1983b.

HUA, W.; BENNETT, E. R.; LETCHER, R. J. Ozone treatment and the depletion of detectable pharmaceuticals and atrazine herbicide in drinking water sourced from the upper Detroit River, Ontario, Canada. *Water Research*, 40, 2259-2266, 2006.

HUBER, M. M.; GOBEL, A.; JOSS, A.; HERMANN, N.; LOFFLER, D.; MCARDELL, C. S.; RIED, A.; SIEGRIST, H.; TERNES, T. A.; VON GUNTEN, U. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. *Environmental Science; Technology*, 39, 4290-4299, 2005.

HUBER, M. M.; TERNES, T. A.; VON GUNTEN, U. Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17 alpha-ethinylestradiol. *Environmental Science; Technology*, 38, 5177-5186, 2004.



IKEHATA, K.; EL-DIN, M. G. Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: A review (Part I). *Ozone-Science; Engineering*, 27, 83-114, 2005a.

\_\_\_\_\_. Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: A review (Part II). *Ozone-Science; Engineering*, 27, 173-202, 2005b.

IKEHATA, K.; GAMAL EL-DIN, M.; SNYDER, S. A. Ozonation and advanced oxidation treatment of emerging organic pollutants in water and wastewater. *Ozone-Science; Engineering*, 30, 21-26, 2008.

IRMAK, S.; ERBATUR, O.; AKGERMAN, A. Degradation of 17 beta-estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. *Journal of Hazardous Materials*, 126, 54-62, 2005.

JASIM, S. Y.; IRABELLI, A.; YANG, P.; AHMED, S.; SCHWEITZER, L. Presence of pharmaceuticals and pesticides in Detroit River water and the effect of ozone on removal. *Ozone-Science; Engineering*, 28, 415-423, 2006.

JI, Y. H.; HUANG, W. J.; LU, X. H.; YANG, Z. H.; FENG, X. Theoretical limiting concentration for mineralization of trichloromethane and dichloromethane in aqueous solutions by AOPs. *Science China-Chemistry*, 54, 559-564, 2011.

KAMIYA, T.; HIROTSUJI, J. New combined system of biological process and intermittent ozonation for advanced wastewater treatment. *Water Science and Technology*, 38, 145-153, 1998.

KONSTANTINOU, I. K.; ALBANIS, T. A. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways. *Applied Catalysis B-Environmental*, 42, 319-335, 2003.

KUNZ, A.; FREIRE, R. S.; ROHWEDDER, J. J. R.; DURAN, N.; MANSILLA, H.; RODRIGUEZ, J. Construção e otimização de um sistema para produção e aplicação de ozônio em escala de laboratório. *Química Nova*, 22, 425-428, 1999.

LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*, 2011.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water-treatment. *Chemical Reviews*, 93, 671-698, 1993.

LEWIS, W. K.; WHITMAN, W. G. Principles of gas absorption. *Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 1215-1220, 1924.

LI, B. Z.; XU, X. Y.; ZHU, L. Catalytic ozonation-biological coupled processes for the treatment of industrial wastewater containing refractory chlorinated nitroaromatic compounds. *Journal of Zhejiang University-Science B*, 11, 177-189, 2010a.

LI, J.; TIAN, M.; NIU, C.; YUAN, X.; CHEN, X.; CEPPELLO, C. Advanced Oxidation Processes for Water Pollution Control: A Review. Conference on Environmental Pollution and Public Health, Vol 1-2, 1118-1122, 2010b.

LI, L. S.; ZHU, W. P.; ZHANG, P. Y.; CHEN, Z. Y.; CHEN, L. Photocatalytic ozonation of catechol by titania thin film. Chinese Journal of Catalysis, 24, 163-168, 2003.

MAHALAKSHMI, M.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Preparation, characterization, and photocatalytic activity of Gd<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 7, 3277-3285, 2007.

MAHMOUD, A.; FREIRE, R. S. Métodos emergentes para aumentar a eficiência do ozônio no tratamento de águas contaminadas. Química Nova, 30, 198-205, 2007a.

\_\_\_\_\_. New methods for enhancing ozone efficiency on contaminated water treatment. Química Nova, 30, 198-205, 2007b.

MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; FERNANDEZ, P.; MALDONADO, M. I. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Oxamyl. Solar Energy Materials and Solar Cells, 64, 1-14, 2000a.

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, 25, 31-38, 2000b.

MALATO, S.; BLANCO, J.; RICHTER, C.; MILOW, B.; MALDONADO, M. I. Pre-industrial experience in solar photocatalytic mineralization of real wastewaters. Application to pesticide container recycling. Water Science and Technology, 40, 123-130, 1999a.

\_\_\_\_\_. Solar photocatalytic decontamination of wastewater from the rinsing of pesticide containers. Journal De Physique Iv, 9, 277-282, 1999b.

\_\_\_\_\_. Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: Methamidophos. Chemosphere, 38, 1145-1156, 1999c.

MANTZAVINOS, D.; PSILLAKIS, E. Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 79, 431-454, 2004.

MARTINS, R. C.; ROSSI, A. F.; Quinta-Ferreira, R. M. Fenton's oxidation process for phenolic wastewater remediation and biodegradability enhancement. Journal of Hazardous Materials, 180, 716-721, 2010.

MASTEN, S. J.; DAVIES, S. H. R. The Use of Ozonization to Degrade Organic Contaminants in Wastewaters. Environmental Science; Technology, 28, 180-185, 1994.

MATTA, R.; TLILI, S.; CHIRON, S.; BARBATI, S. Removal of carbamazepine from urban wastewater by sulfate radical oxidation. *Environmental Chemistry Letters*, 9, 347-353, 2011.

MCMURRY, J. *Organic chemistry*. Belmont, CA: Cengage Learning Brooks/Cole, 2012.

MENDEZ-ARRIAGA, F.; TORRES-PALMA, R. A.; PETRIER, C.; ESPLUGAS, S.; GIMENEZ, J.; PULGARIN, C. Mineralization enhancement of a recalcitrant pharmaceutical pollutant in water by advanced oxidation hybrid processes. *Water Research*, 43, 3984-3991, 2009.

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

NAKADA, N.; SHINOHARA, H.; MURATA, A.; KIRI, K.; MANAGAKI, S.; SATO, N.; TAKADA, H. Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research*, 41, 2007.

NARKIS, N.; SCHNEIDERROTEL, M. Evaluation of ozone induced biodegradability of wastewater-treatment plant effluent. *Water Research*, 14, 929-939, 1980.

NETO, M. D. F.; SARCINELLI, P. D. Pesticides in drinking water: a risk assessment approach and contribution to the Brazilian legislation updating process. *Engenharia Sanitaria E Ambiental*, 14, 69-78, 2009.

NI, C. H.; CHEN, J. N.; YANG, P. Y. Catalytic ozonation of 2-dichlorophenol by metallic ions. *Water Science and Technology*, 47, 77-82, 2003.

OKAWA, K.; TSAI, T. Y.; NAKANO, Y.; NISHIJIMA, W.; OKADA, M. Effect of metal ions on decomposition of chlorinated organic substances by ozonation in acetic acid. *Chemosphere*, 58, 523-527, 2005.

OLLER, I.; MALATO, S.; SANCHEZ-PEREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination-A review. *Science of the Total Environment*, 409, 4141-4166, 2011.

OPPENLÄNDER, T. *Photochemical purification of water and air : advanced oxidation processes (AOPs) : principles, reaction mechanisms, reactor concepts*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

ORMAD, M. P.; MIGUEL, N.; LANA O, M.; MOSTEO, R.; OVELLEIRO, J. L. Effect of Application of Ozone and Ozone Combined with Hydrogen Peroxide and Titanium Dioxide in the Removal of Pesticides From Water. *Ozone-Science; Engineering*, 32, 25-32, 2010.

ORMAD, P.; CORTES, S.; PUIG, A.; OVELLEIRO, J. L. Degradation of organochloride compounds by O-3 and O-3/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research*, 31, 2387-2391, 1997.

OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; EDELAHI, M. C.; PODVORICA, F. I.; EL KACEMI, K. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 171, 127-135, 2011.

PARIENTE, M. I.; MARTINEZ, F.; MELERO, J. A.; BOTAS, J. A.; VELEGRAKI, T.; XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; MANTZAVINOS, D. Heterogeneous photo-Fenton oxidation of benzoic acid in water: Effect of operating conditions, reaction by-products and coupling with biological treatment. *Applied Catalysis B-Environmental*, 85, 24-32, 2008.

PAWLOWSKY, U.; PATZA, M. G.; RODA, L. A.; GABARDO, M. T. Tratabilidade de efluentes de produção de pesticidas. In 19o Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, ed. A. B. d. E. S. e. Ambiental, 38-49. Foz do Iguaçu, 1997.

PELIZZETTI, E.; CARLIN, V.; MINERO, C.; GRATZEL, M. Enhancement of the rate of photocatalytic degradation on tio<sub>2</sub> of 2-chlorophenol, 2,7-dichlorodibenzodioxin and atrazine by inorganic oxidizing species. *New Journal of Chemistry*, 15, 351-359, 1991.

PERALTA-ZAMORA, P.; WYPYCH, F.; CARNEIRO, L. M.; VAZ, S. R. Remediation of phenol, lignin and paper effluents by advanced oxidative processes. *Environmental Technology*, 25, 1331-1339, 2004.

PHILBROOK, B. D.; KREMER, M.; MUELLER, K. H.; DEEGE, R. BAY MKH 3586 - a new herbicide for broad spectrum weed control in corn (maize) and sugar cane. 1999 Brighton Conference: Weeds, Vols 1-3, 29-34, 1999.

PIGNATELLO, J. J.; OLIVEROS, E.; MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry (vol 36, pg 1, 2006). *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37, 273-275, 2007.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos. São Paulo/SP, 2006.

RABIET, M.; MARGOUM, C.; GOUY, V.; CARLUER, N.; COQUERY, M. Assessing pesticide concentrations and fluxes in the stream of a small vineyard catchment - Effect of sampling frequency. *Environmental Pollution*, 158, 737-748, 2010.

RAJESWARI, R.; KANMANI, S. Degradation of pesticide by combined photofenton-ozonation process and study of its synergistic effect. *Journal of Scientific; Industrial Research*, 70, 784-788, 2011.

RAO, Y. F.; CHU, W. Degradation of linuron by UV, ozonation, and UV/O<sub>3</sub> processes-Effect of anions and reaction mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 514-523, 2010.

REY, A.; CARBAJO, J.; ADAN, C.; FARALDOS, M.; BAHAMONDE, A.; CASAS, J. A.; RODRIGUEZ, J. J. Improved mineralization by combined advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 174, 134-142, 2011.

RIZZO, L. Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment. *Water Research*, 45, 4311-4340, 2011.

ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R.; NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*, 77, 247-255, 2001.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos: Uma estratégia sequencial de planejamentos. Casa do Pão Editora, 2005.

ROTH, J. A.; SULLIVAN, D. E. Solubility of Ozone in Water. *Industrial; Engineering Chemistry Fundamentals*, 20, 137-140, 1981.

SANCHEZ, L.; PERAL, J.; DOMENECH, X. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. *Applied Catalysis B-Environmental*, 19, 59-65, 1998.

SARITHA, P.; APARNA, C.; HIMABINDU, V.; ANJANEYULU, Y. Comparison of various advanced oxidation processes for the degradation of 4-chloro-2 nitrophenol. *Journal of Hazardous Materials*, 149, 609-614, 2007.

SAROJ, D. P.; KUMAR, A.; BOSE, P.; TARE, V.; DHOPAVKAR, Y. Mineralization of some natural refractory organic compounds by biodegradation and ozonation. *Water Research*, 39, 1921-1933, 2005.

SHEMER, H.; SHARPLESS, C. M.; ELOVITZ, M. S.; LINDEN, K. G. Relative rate constants of contaminant candidate list pesticides with hydroxyl radicals. *Environmental Science; Technology*, 40, 4460-4466, 2006.

SHIRANGI, A.; NIEUWENHUIJSEN, M.; VIENNEAU, D.; HOLMAN, C. D. A. J. Living near agricultural pesticide applications and the risk of adverse reproductive outcomes: a review of the literature. *Paediatric and Perinatal Epidemiology*, 25, 172-191, 2011.

SILLANPAA, M. E. T.; KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H. Degradation of chelating agents in aqueous solution using advanced oxidation process (AOP). *Chemosphere*, 83, 1443-1460, 2011.

SKOUMAL, M.; CABOT, P. L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; RODRIGUEZ, R. M.; GARRIDO, J. A.; BRILLAS, E. Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and UVA light. *Applied Catalysis B-Environmental*, 66, 228-240, 2006.

SNYDER, S. A. Occurrence, treatment, and toxicological relevance of EDCs and pharmaceuticals in water. *Ozone-Science; Engineering*, 30, 65-69, 2008.

TANG, W. Z. *Physicochemical treatment of hazardous wastes*. Lewis Publishers. <http://0-marc.crcnetbase.com.fama.us.es/isbn/9780203506219> last accessed, 2004.

TERNES, T. A.; MEISENHEIMER, M.; MCDOWELL, D.; SACHER, F.; BRAUCH, H. J.; GULDE, B. H.; PREUSS, G.; WILME, U.; SEIBERT, N. Z. Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment. *Environmental Science; Technology*, 36, 3855-3863, 2002.

TERRADO, M.; BARCELO, D.; TAULER, R. Multivariate curve resolution of organic pollution patterns in the Ebro River surface water-groundwater-sediment-soil system. *Analytica Chimica Acta*, 657, 19-27, 2010.

TOLEDO, R. E. B.; PERIM, L.; NEGRISOLI, E.; CORREA, M. R.; CARBONARI, C. A.; ROSSI, C. V. S.; VELINI, E. D. Efficacy of the Herbicide Amicarbazone Applied on Straw or Soil for Weed Control in Sugar Cane. *Planta Daninha*, 27, 319-326, 2009.

VAN LEEUWEN, J.; SRIDHAR, A.; HARRATA, A. K.; ESPLUGAS, M.; ONUKI, S.; CAI, L. S.; KOZIEL, J. A. Improving the Biodegradation of Organic Pollutants with Ozonation during Biological Wastewater Treatment. *Ozone-Science; Engineering*, 31, 63-70, 2009;

VIENO, N. M.; HARKKI, H.; TUHKANEN, T.; KRONBERG, L. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environmental Science; Technology*, 41, 2007.

VOGELPOHL, A.; KIM, S. M. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 10, 33-40, 2004.

VON GUNTEN, U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37, 1443-1467, 2003.

WANG, S. P.; SHIRAIISHI, F.; NAKANO, K. A synergistic effect of photocatalysis and ozonation on decomposition of formic acid in an aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 87, 261-271, 2002.

WHITE, G. C.; BLACK; VEATCH. *White's handbook of chlorination and alternative disinfectants*. Oxford: Wiley-Blackwell, 2010.

WILL, I. B. S.; MORAES, J. E. F.; TEIXEIRA, A.; GUARDANI, R.; NASCIMENTO, C. A. O. Photo-Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. *Separation and Purification Technology*, 34, 51-57, 2004.

WU, C. L.; LINDEN, K. G. Phototransformation of selected organophosphorus pesticides: Roles of hydroxyl and carbonate radicals. *Water Research*, 44, 3585-3594, 2010.

XEKOUKOULOTAKIS, N. P.; DROSOU, C.; BREBOU, C.; CHATZISYMEON, E.; HAPESHI, E.; FATTA-KASSINOS, D.; MANTZAVINOS, D. Kinetics of UV-A/TiO(2) photocatalytic degradation and mineralization of the antibiotic sulfamethoxazole in aqueous matrices. *Catalysis Today*, 161, 163-168, 2011.

YAWALKAR, A. A.; BHATKHANDI, D. S.; PANGARKAR, V. G.; BEENACKERS, A. Solar-assisted photochemical and photocatalytic degradation of phenol. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 76, 363-370, 2001.

ZAIKOV, G.E.; RAKOVSKY, S.K. *Ozonation of Organic and Polymer Compounds*. Shawbury, United Kingdom: iSmithers – A Smithers Group Company, 2009.

ZAPATA, A.; OLLER, I.; SIRTORI, C.; RODRIGUEZ, A.; SANCHEZ-PEREZ, C. A.; LOPEZ, A.; MEZCUA, M.; MALATO, S. Decontamination of industrial wastewater containing pesticides by combining large-scale homogeneous solar photocatalysis and biological treatment. *Chemical Engineering Journal*, 160, 447-456; 2010.

©JCGM. Avaliação de dados de medição — Guia para a expressão de incerteza de medição. International Organization for Standardization, 2008.