



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FRANCISCO CLÁUDIO DE FREITAS BARROS

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ASSISTIDOS POR MICROONDAS
APLICADOS NA REMOÇÃO DE PESTICIDAS EM MEIO AQUOSO**

Fortaleza

2014

FRANCISCO CLÁUDIO DE FREITAS BARROS

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ASSISTIDOS POR MICROONDAS
APLICADOS NA REMOÇÃO DE PESTICIDAS EM MEIO AQUOSO**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Química do Departamento de Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química. Área de Concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.

Fortaleza

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- B277p Barros, Francisco Cláudio de Freitas.
 Processos oxidativos avançados assistidos por microondas aplicados na remoção de pesticidas em meio aquoso / Francisco Cláudio de Freitas Barros. – 2014.
 90 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2014.
 Área de Concentração: Química Analítica.
 Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.
- .
1. Microondas. 2. Pesticidas. 3. Química analítica. I. Título.

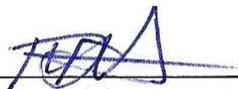
FRANCISCO CLÁUDIO DE FREITAS BARROS

**PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS ASSISTIDOS POR MICROONDAS
APLICADOS NA REMOÇÃO DE PESTICIDAS EM MEIO AQUOSO**

Tese apresentada ao Curso de Doutorado em Química do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovado em: 20/02/2014.

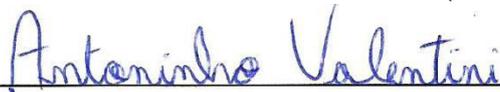
BANCA EXAMINADORA



Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr. Marcos Antônio Araújo Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr. Antoninho Valentini
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr.ª Otidene Rossiter Sá da Rocha
Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)



Dr. Paulo César Pires Rosa
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

RESUMO

A utilização de pesticidas na proteção de culturas tem contribuído com um aumento maciço na produção mundial de alimentos. Mas apesar de seus efeitos benéficos, os efeitos negativos dos agrotóxicos têm gerado uma crescente preocupação em relação ao risco de contaminação ambiental. Os processos oxidativos avançados (AOP) têm se mostrado uma alternativa particularmente útil para degradar compostos orgânicos em meio aquoso, convertendo-os em substâncias de pouca ou nenhuma toxicidade. Ao longo de nosso estudo, foi avaliada a eficiência de remoção do pesticida clorpirifós em sistemas contínuos e descontínuos (batelada) de processos oxidativos avançados envolvendo radiação de microondas, radiação ultravioleta, peróxido de hidrogênio e dióxido de titânio, com resultados promissores. O sistema MO/UV/H₂O₂/TiO₂ de POA descontínuo foi o mais eficiente na remoção de clorpirifós, com 100% de remoção de pesticida em amostras com 10% de H₂O₂ em quase todas as potências de microondas e tempos de tratamentos avaliados. Estudos de planejamento composto central fracionado aplicado ao tratamento de pesticidas em sistema utilizando POA descontínuo apontaram as condições ótimas de trabalho para os seguintes parâmetros: pH, concentração de pesticida, concentração de agente oxidante, tempo e potência de microondas. O estudo de POA em sistema contínuo mostrou que, ao final de 1 hora, o tratamento de uma amostra de 500 mg.L⁻¹ de clorpirifós em meio alcalino, alcançou uma remoção de 87% do pesticida com vazão de amostra de 10 mL.min⁻¹. Análises cromatográficas das amostras tratadas em POA descontínuo sugerem uma mineralização parcial do pesticida.

Palavras-chave: POA, Radiação de Microondas, Pesticidas.

ABSTRACT

The use of pesticides in crop protection has contributed to a massive increase in global food production. However, pesticides have generated a growing concern about your environmental risks. Advanced oxidation processes (AOP) have proved a particularly useful alternative to degrade organic compounds in aqueous medium, converting them into low toxic substances or nontoxic substances. In this work, was evaluated the removal efficiency of the chlorpyrifos pesticide in continuous and batch AOP systems involving microwave radiation, ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and titanium dioxide. The MO/UV/H₂O₂/TiO₂ batch system was efficient in the chlorpyrifos removal (100%) using 10% H₂O₂ solution for most of the microwave power conditions and treatment time. Fractional factorial design was applied to the pesticides treatment in AOP batch system to indicate the optimum values of the parameters: pH, pesticide concentration, oxidizing agent concentration, treatment time, and microwave power. The study of AOP continuous system showed that in 1-hour treatment of 500 mg.L⁻¹ of chlorpyrifos, in alkaline medium, performed a pesticide removal of 87% at 10 ml.min⁻¹ flow rate. Chromatographic analysis of samples treated in AOP continuous system suggests a partial mineralization of the pesticide.

Keywords: AOP, Microwave Radiation, Pesticides.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Diagrama de banda de energia de elétrons do fotocatalisador TiO ₂	12
Figura 2	– Esquema do sistema descontínuo (batelada) utilizando POA em microondas.....	24
Figura 3	– Conexão de teflon para o sistema utilizando POA em microondas: (a) conexão com rosca externa; (b) tampa rosqueada; (c) porca de fixação.....	25
Figura 4	– Esquema do sistema contínuo utilizando POA assistido por microondas.....	26
Figura 5	– Ampliação de 1.000 vezes da superfície externa da pastilha sinterizada de TiO ₂	32
Figura 6	– Ampliação de 5.000 vezes da superfície externa da pastilha sinterizada de TiO ₂	32
Figura 7	– Padrão de DRX da pastilha sinterizada de TiO ₂ obtida a 1.100 °C (a), a partir do qual foi identificada a fase do rutilo (b).....	33
Figura 8	– Da esquerda para a direita, as células unitárias do TiO ₂ nas fases rutilo, brookita e anatásio (O =vermelho; Ti = cinza).....	34
Figura 9	– Comprimentos de onda de luz ultravioleta e luz visível emitidos por uma lâmpada convencional de Hg com potência de 250 W e por uma lâmpada de UV sem eletrodos acionada por microondas, com potências entre 87,8 e 621 W.	36
Figura 10	– Transmitância de radiação UV para o quartzo e o vidro borossilicato.	37
Figura 11	– Comparação do espectro de emissão de lâmpadas UV sem eletrodo de quartzo e de vidro borossilicato.....	37
Figura 12	– Cromatograma da análise de clorpirifós (tempo total de corrida: 9,0 minutos).	39
Figura 13	– Cromatograma da análise de picloram (tempo total de corrida: 3,5 minutos).	39
Figura 14	– Relação entre temperatura e tempo de tratamento para o sistema MO com diferentes valores de concentração de pesticida e diferentes potências de microondas.	41

Figura 15	– Conversão do pesticida em função do tempo (sistema MO).....	43
Figura 16	– Conversão do pesticida em função do tempo (sistema MO/UV).....	45
Figura 17	– Conversão do pesticida em função do tempo (sistema MO/H ₂ O ₂) usando (a) soluções de 5% e (b) 10% de H ₂ O ₂	49
Figura 18	– Conversão do pesticida em função do tempo (sistema MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂) usando (a) soluções de 5% e (b) 10% de H ₂ O ₂	52
Figura 19	– Gráfico de Pareto da remoção de clorpirifós em sistema MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ descontínuo.....	62
Figura 20	– Gráfico normal da remoção de clorpirifós em sistema MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ descontínuo.....	63
Figura 21	– Gráfico de efeitos principais da remoção de clorpirifós em sistema MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ descontínuo.....	63
Figura 22	– Gráfico de efeitos de interação da remoção de clorpirifós em sistema MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ descontínuo.....	64
Figura 23	– Gráficos de contorno da remoção de clorpirifós em sistema MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ descontínuo.....	65
Figura 24	– Gráfico de Pareto da remoção de picloram em sistema MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ descontínuo.....	68
Figura 25	– Gráfico normal da remoção de picloram em sistema MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ descontínuo.....	69
Figura 26	– Gráfico de efeitos principais da remoção de picloram em sistema MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ descontínuo.....	69
Figura 27	– Gráfico de efeitos de interação da remoção de picloram em sistema MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ descontínuo.....	70
Figura 28	– Reator de vazão contínua para experimentos de POA assistido por microondas.....	72
Figura 29	– Relação entre a concentração final e a concentração inicial do pesticida clorpirifós em função do tempo de tratamento em sistema utilizando POA MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ contínuo.....	73
Figura 30	– Comparação dos cromatogramas LC-MS de amostras do pesticida clorpirifós coletadas nos tempos de 0 a 60 minutos de tratamento em sistema utilizando POA MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ contínuo.....	75

Figura 31 – Comparação dos cromatogramas e seus respectivos espectros de massa obtidos a partir de amostras do pesticida clorpirifós coletadas em 0 e 40 minutos de tratamento em sistema utilizando POA MO/UV/H₂O₂/TiO₂ contínuo.....76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Fórmulas estruturais, fórmulas moleculares e algumas propriedades dos pesticidas clorpirifós e picloram.....	8
Tabela 2 – Procedimentos clássicos de tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos.	10
Tabela 3 – Vantagens e desvantagens dos processos oxidativos avançados.....	11
Tabela 4 – Comparação de estudos de degradação de pesticidas por POA encontrados na literatura.....	15
Tabela 5 – Gradiente de concentração usado nas análises de LC-MS.	30
Tabela 6 – Dados referentes ao tratamento de clórpififós pelo sistema MO.....	40
Tabela 7 – Dados referentes ao tratamento de clórpififós pelo sistema MO/UV.....	44
Tabela 8 – Dados referentes ao tratamento de clórpififós pelo sistema MO/H ₂ O ₂	47
Tabela 9 – Dados referentes ao tratamento de clórpififós no sistema MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	50
Tabela 10 – Comparação dos resultados de conversão de amostras de 75 mg.L ⁻¹ de pesticida, tratadas nos sistemas de POAs descontínuos.....	53
Tabela 11 – Comparação dos resultados de conversão de amostras de 300 mg.L ⁻¹ de pesticidas tratadas nos sistemas de POAs descontínuos.....	54
Tabela 12 – Consumo de energia dos métodos de POAs assistidos por microondas.....	56
Tabela 13 – Dados das variáveis do planejamento composto central da remoção de pesticidas em sistema MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ descontínuo.....	59
Tabela 14 – Planejamento composto central da remoção de pesticidas em sistema MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ descontínuo.....	60
Tabela 15 – Dados da parte cúbica (fatorial fracionário 2 ⁵⁻¹) com ponto central do planejamento composto central com ponto central da remoção de clorpirifós em sistema MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ descontínuo.	61
Tabela 16 – Dados da parte axial do planejamento composto central da remoção de clorpirifós em sistema MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ descontínuo.	65
Tabela 17 – Dados da parte cúbica (fatorial 2 ⁵) do planejamento composto central com ponto central da remoção de clorpirifós em sistema MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂ descontínuo.....	67

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
1.1 Pesticidas	7
1.2 Procedimentos clássicos de tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos.....	9
1.3 Processos oxidativos avançados	10
1.3.1 <i>Degradação de pesticidas por processos oxidativos avançados</i>	13
1.3.2 <i>Processos oxidativos avançados assistidos por microondas</i>	16
1.3.3 <i>Análise dos produtos de degradação</i>	18
2 OBJETIVOS	21
2.1 Objetivo Geral	21
2.2 Objetivos Específicos	21
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1 Reagentes utilizados	22
3.2 Preparação de Pastilhas de TiO ₂	22
3.3 Caracterização das pastilhas de TiO ₂	22
3.4 Construção das lâmpadas de radiação UV sem eletrodos.....	23
3.5 Montagem do equipamento utilizando POA descontínuo assistido por microondas.....	23
3.6 Montagem do equipamento utilizando POA contínuo assistido por microondas .	26
3.7 Processos oxidativos avançados assistidos por microondas	27
3.7.1 <i>Preparação das soluções-estoque e das amostras diluídas de pesticidas clorpirifós e picloram</i>	27
3.7.2 <i>Estudo da remoção do pesticida clorpirifós em sistema utilizando POA descontínuo</i>	27
3.7.3 <i>Planejamento composto central da remoção dos pesticidas clorpirifós e picloram em sistema utilizando POA descontínuo</i>	28
3.7.4 <i>Estudo da remoção do pesticida clorpirifós em sistema utilizando POA contínuo</i>	28
3.7.5 <i>Análise das amostras dos pesticidas clorpirifós e picloram por HPLC</i>	29
3.7.6 <i>Análise dos subprodutos formados a partir dos tratamentos de pesticidas por POA assistido por microondas</i>	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31

4.1	Preparação e caracterização das pastilhas de TiO_2	31
4.2	Construção das lâmpadas de radiação UV sem eletrodos.....	35
4.3	Processos oxidativos avançados assistidos por microondas	38
4.3.1	<i>Análise das amostras dos pesticidas clorpirifós e picloram por cromatografia líquida de alta eficiência</i>	<i>38</i>
4.3.2	<i>Estudo da remoção do pesticida clorpirifós em sistema utilizando POA descontínuo.....</i>	<i>40</i>
4.3.2.1	<i>Remoção de clorpirifós em sistema MO.....</i>	<i>40</i>
4.3.2.2	<i>Remoção de clorpirifós em sistema MO/UV.....</i>	<i>44</i>
4.3.2.3	<i>Remoção do clorpirifós em sistema MO/H₂O₂.....</i>	<i>46</i>
4.3.2.4	<i>Remoção do clorpirifós em sistema MO/UV/H₂O₂/TiO₂.....</i>	<i>50</i>
4.4.	Determinação teórica do consumo de energia para os sistemas de POA assistidos por microondas	55
4.5	Planejamento composto central da remoção dos pesticidas clorpirifós e picloram em sistema utilizando POA descontínuo	58
4.5.1	<i>Otimização da remoção do pesticida clorpirifós em sistema utilizando POA descontínuo.....</i>	<i>61</i>
4.5.2	<i>Otimização da remoção do pesticida picloram em sistema utilizando POA descontínuo.....</i>	<i>67</i>
4.6	Estudo da remoção do pesticida clorpirifós em sistema utilizando POA contínuo	71
4.7	Análise dos subprodutos formados após tratamento do pesticida clorpirifós por POA contínuo	74
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	77
	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

1.1 Pesticidas

Desde a segunda metade do século XX, tem havido um grande aumento na produção agrícola para prover alimentos em quantidade suficiente para suprir as necessidades de nossa sempre crescente população mundial. A utilização de pesticidas na proteção de culturas, associada ao uso de fertilizantes minerais (nitrogênio, fósforo, potássio), irrigação intensiva e maquinaria mais eficiente tem promovido um aumento maciço na produção de alimentos nas áreas cultiváveis na superfície da terra. Os pesticidas ajudaram a reduzir significativamente as perdas de colheitas e melhorar o rendimento de culturas como trigo, milho, hortaliças, batata e algodão (NTOW, 2008).

Os pesticidas, ou defensivos agrícolas, são compostos ou misturas que tem como objetivos impedir, destruir, repelir ou mitigar qualquer praga que esteja infestando e destruindo uma plantação. Há uma grande classe de compostos químicos que são usados como princípios ativos na formulação de pesticidas. Como exemplo, podemos citar os carbamatos, derivados do ácido fenilacético, triazinas e sulfoniluréias (herbicidas), organofosforados, organoclorados, piretrinas e piretróides (inseticidas) e ditiocarbamatos, sais de cobre e compostos de mercúrio (fungicidas) (SANTOS e OLIVEIRA, 2009).

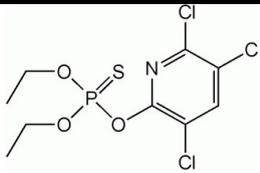
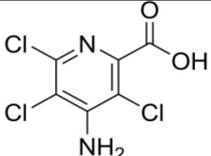
Mas apesar de seus efeitos benéficos, os efeitos negativos dos agrotóxicos acabam por gerar enormes riscos ao meio ambiente e aos seres vivos. Os pesticidas acabam contaminando águas subterrâneas ou de superfície em concentrações na ordem dos microgramas. Sua presença nessas fontes de água advém da intensa atividade agrícola atual. Além disso, resíduos de pesticidas contaminam o solo, acabando por persistirem nas culturas, entrando na cadeia alimentar de animais e seres humanos e contribuindo com a perda de biodiversidade e com a degradação de habitats naturais. Quando usados sem orientação adequada, pesticidas podem promover a ressurgência de pragas-alvo que acabaram por desenvolver resistência, além de contribuir com surtos de pragas secundárias

imunes e causando prejuízos às espécies não-alvo suscetíveis aos seus efeitos (SATTLER *et al.*, 2006).

Por exemplo, não é de hoje que várias espécies de abelhas são afetadas pelo uso descontrolado de defensivos agrícolas. Entre 1981 e 1990, houve incidentes de envenenamento de abelhas (*Apis mellifera*) por pesticidas em várias localidades na Grã-Bretanha (GREIG-SMITH *et al.*, 1994). Durante a primavera de 2008, mais de 11.000 colônias de abelhas no sul da Alemanha foram contaminadas por pesticidas neonicotinóides. Resíduos destes inseticidas, os quais foram usados no cultivo de milho, acabaram por contaminar áreas que continham outras plantas visitadas por milhões de abelhas silvestres daquela região (ENGELSDORP e MEIXNER, 2010). Em 2009, a redução populacional de abelhas adultas foi relatada por apicultores da região do Peloponeso, na Grécia. Entre as causas estudadas, está a contaminação pelo pesticida imidacloprida (neonicotinóide) encontrado nos tecidos das abelhas gregas (BACANDRITSOS *et al.*, 2010).

Entre alguns dos pesticidas mais amplamente utilizados no planeta, temos o clorpirifós (O,O-dietil-O-3,5,6-tricloro-2-piridinil-fosfotioato) e o picloram (ácido 4-amino-3,5,6-tricloro-2-piridinocarboxílico). Suas estruturas e fórmulas químicas são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Fórmulas estruturais, fórmulas moleculares e algumas propriedades dos pesticidas clorpirifós e picloram

Pesticida	Fórmula Estrutural	Fórmula Molecular	Tempo de Meia-vida no Solo	Solubilidade em Água, 20 °C	Ponto de Degradação	DL ₅₀ Oral
Clorpirifós		C ₉ H ₁₁ Cl ₃ NO ₃ PS	60-120 dias	1,05 mg.L ⁻¹	170 °C	64 mg.Kg ⁻¹
Picloram		C ₆ H ₃ Cl ₃ N ₂ O ₂	20-300 dias	560 mg.L ⁻¹	179 °C	4.012 mg.Kg ⁻¹

Fonte: PPDB, 2013.

O clorpirifós é um inseticida organofosforado que começou a ser produzido em 1965 e é largamente utilizado para o controle de vários tipos de insetos no solo ou na folhagem de uma grande variedade de culturas e plantas

ornamentais. É também utilizado para o controle de pragas domésticas, principalmente cupins. Quimicamente, é uma substância cristalina incolor, praticamente insolúvel em água, mas altamente solúvel na maioria dos solventes orgânicos. Pode ser encontrado no comércio na forma de concentrados emulsionáveis, grânulos, produtos para nebulização e microcápsulas. Pode ser absorvido via contato, oral ou inalação. É moderadamente tóxico para os seres humanos, mas sua exposição excessiva pode produzir sintomas típicos de intoxicação aguda por organofosforados, afetando o sistema nervoso central, sistema cardiovascular e o sistema respiratório (SINHA *et al.*, 2006).

O picloram é um herbicida usado para controle de ervas daninhas em pastagens e culturas de trigo, cevada e aveia. Foi o primeiro herbicida ácido piridinocarboxílico sintético, desenvolvido pela Dow Química em 1960, sendo fitotóxico em doses extremamente baixas (PLIMMER, 2003). É moderadamente persistente no ambiente do solo, com vida média estimada de 90 dias. A fotodegradação é significativa apenas na superfície do solo. Quando puro, é um sólido incolor bastante solúvel em compostos polares e, por praticamente não se volatilizar, constitui um risco de contaminação de águas superficiais e subterrâneas (ÖZCAN *et al.*, 2008). Apresenta toxicidade moderada nos olhos e apenas leve toxicidade para a pele. A intoxicação por grandes quantidades pode provocar náuseas (PARENT, 2005).

1.2 Procedimentos clássicos de tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos

Entre os procedimentos mais comuns que podem ser utilizados para remover ou destruir compostos orgânicos tóxicos estão a incineração, o tratamento biológico e a adsorção. A incineração, além de ser um procedimento de alto custo e envolver a possibilidade de formação de traços de dioxinas e furanos como subprodutos de oxidação incompleta, é inviável quando se trata de um grande volume de solução, como é o caso de banhos carrapaticidas. Tratamentos biológicos, mesmo sendo eficientes em relação a outros processos, têm a desvantagem de necessitar longos períodos para que o efluente atinja os níveis exigidos. Procedimentos alternativos como adsorção utilizando carvão ativado ou fibras vegetais como a casca do coco e o bagaço de cana-de-açúcar não promovem

a destruição dos compostos (GROMBONI, 2008). A Tabela 2 apresenta as vantagens e desvantagens de cada um desses procedimentos.

Tabela 2 – Procedimentos clássicos de tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos

Técnica	Vantagens	Desvantagens
Incineração	Promove a degradação química dos contaminantes.	Formação de compostos mais tóxicos que o contaminante original; Custo elevado.
Tratamento Biológico	Tratamento de grandes volumes de efluentes com custos relativamente baixos.	Perdas de substratos tóxicos por volatilização; Ineficiência na degradação de compostos de alta massa molar.
Adsorção	Transferência das substâncias contaminantes para uma nova fase com volume significativamente reduzido.	Os contaminantes não são degradados ou eliminados, apenas concentrados.

Fonte: Elaborada pelo autor.

1.3 Processos oxidativos avançados

Nas últimas décadas, surgiu a crescente necessidade de desenvolver tecnologias verdes que evitem o consumo de produtos químicos em excesso e assim minimizar a produção de resíduos tóxicos após o tratamento de águas residuais (ZHOU e SMITH, 2002 *apud* SILLANPÄÄ *et al.*, 2011). Os processos oxidativos avançados (POA) são um conjunto de procedimentos que têm se mostrado particularmente úteis em remover materiais orgânicos e inorgânicos em águas residuais, convertendo-os em compostos minerais como água, dióxido de carbono, íons inorgânicos ou em compostos orgânicos atóxicos ou de baixo potencial tóxico, de forma que a água possa ser reintroduzida diretamente na natureza ou que passe por tratamentos adicionais de esgoto.

Tratamento oxidativos envolvendo ozônio, reagentes de Fenton, radiação por feixe de elétrons, ultrassom e oxidação catalítica como UV/TiO₂, UV/H₂O₂ e Foto-Fenton foram identificados como opções promissoras para mineralizar poluentes indiscriminadamente dentro de um curto período através da formação de radicais hidroxila (AL-KDASI *et al.*, 2004; YANG *et al.*, 2005; KURNIAWAN *et al.*, 2006; CAREY, 1992; WATTS *et al.*, 2007 *apud* SILLANPÄÄ *et al.*, 2011). Em longo prazo, os processos oxidativos avançados se apresentam mais sustentáveis para a descontaminação ambiental (FLORES, 2008). A Tabela 3 apresenta as vantagens e

desvantagens dos tratamentos de poluentes orgânicos através de processos oxidativos avançados.

Tabela 3 – Vantagens e desvantagens dos processos oxidativos avançados

Vantagens (TEIXEIRA e JARDIM, 2004)	Desvantagens (SHARMA, 2011)
<p>Podem ser otimizados para mineralizar completamente o poluente, sem forma subprodutos orgânicos;</p> <p>Podem transformam os poluentes originais em compostos de menor toxicidade ou mesmo biodegradáveis;</p> <p>Podem ser usados com outros processos (pré e pós tratamentos);</p> <p>Tem forte poder oxidante, com elevada cinética de reação;</p> <p>Em geral, não necessitam depós tratamento ou disposição final;</p> <p>Em muitos casos, consomem menos energia, o que acarreta menor custo;</p> <p>Possibilitam tratamento <i>in situ</i>.</p>	<p>Requerem investimento intensivo de capital;</p> <p>Substâncias químicas complexas podem requerer adaptações na metodologia para tratamentos específicos;</p> <p>Dependendo da aplicação, podem ser necessárias etapas adicionais para eliminar o excesso de agentes oxidantes.</p>

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os processos oxidativos avançados podem ser classificados como processos homogêneos, que ocorrem em apenas uma fase (H_2O_2 , O_3 , reagentes de Fenton e ultrassom combinados ou não com radiação UV) e como heterogêneos, que ocorrem em sistema polifásico na presença de semicondutores sólidos que atuam como catalisadores, como o TiO_2 , o ZnO e o MnO_2 (FLORES, 2008).

Em processos heterogêneos no qual o fotocatalizador é TiO_2 , a produção de radicais pode ser representada de acordo com o diagrama de energia de banda de elétrons mostrado na Figura 1.

A incidência de fótons de radiação UV sobre a superfície do fotocatalizador leva à formação de duas regiões no sólido: uma com grande densidade de buracos positivos (h^+), chamada banda de valência e outra rica em elétrons chamada de banda de condução, que podem reagir com moléculas de um agente oxidante ou mesmo com moléculas de água, produzindo radicais hidroxila ($\bullet OH$) que por sua vez reagem com as moléculas orgânicas (R), promovendo a

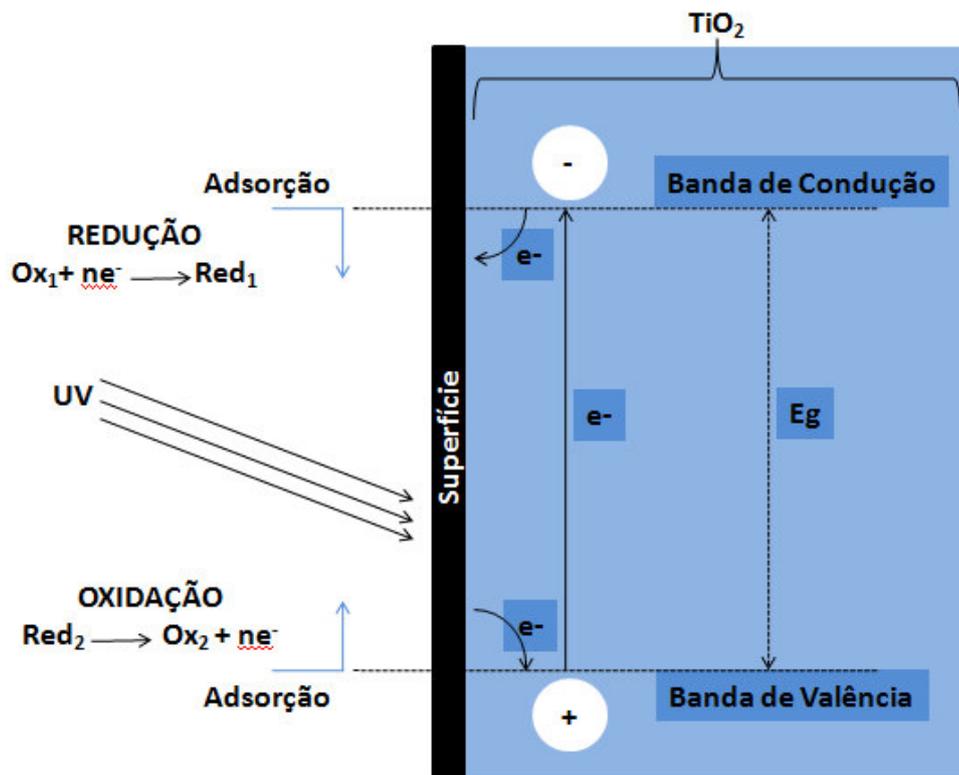
quebra de suas ligações e gerando compostos orgânicos intermediários (R_{int}) ou a sua completa mineralização (AHMED *et al.*, 2011):



Os buracos positivos também podem interagir com as moléculas de compostos orgânicos, formando intermediários, gás carbônico e água:



Figura 1 – Diagrama de banda de energia de elétrons do fotocatalisador TiO_2



Fonte: Herrmann, 2010

Como exemplos de estudos envolvendo estas duas classes de POA, Domínguez *et al.* (2005) estudaram em escala de laboratório a remoção de corantes orgânicos sintéticos usando 21 processos fotocatalíticos combinando radiação visível e UV em sistemas O_3 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (homogêneos) e $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TiO}_2$, O_3/TiO_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{TiO}_2$ (heterogêneos). Avaliando os teores de carbono orgânico dissolvido (COD), cor e carbono orgânico total (COT),

concluíram que os mais eficientes foram os processos heterogêneos tendo ozônio, como agente oxidante.

Já Silva (2007) estudou a otimização e comparação de processos UV/H₂O₂ e UV/Fe³⁺ (homogêneos), UV/TiO₂ e UV/H₂O₂/TiO₂ (heterogêneos) na remoção de matéria orgânica de efluentes de indústria de celulose branqueada em diferentes valores de pH, monitorando os níveis de COD, cor e COT. Os tratamentos envolvendo processos com H₂O₂ foram os mais eficientes nas condições estudadas.

1.3.1 Degradação de pesticidas por processos oxidativos avançados

Vários trabalhos têm avaliado o potencial dos processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos no tratamento de efluentes aquosos contaminados por defensivos agrícolas.

Evgenidou *et al.* (2007) usaram processos de remoção fotocatalítica dos pesticidas paration metil e dimetoato com Fe³⁺/H₂O₂/UV e Fe³⁺/S₂O₈²⁻/UV sob diferentes condições de concentração de ferro, concentrações de oxidantes e temperatura. Os resultados demonstraram que apenas o sistema Fe³⁺/H₂O₂/UV foi capaz de mineralizar completamente ambos os pesticidas.

Mijin *et al.* (2009) avaliaram a degradação de suspensões aquosas do herbicida metamitrona fotocatalisada por ZnO sob luz UV. A quase completa mineralização do composto foi atingida em 4h de tratamento.

Martín *et al.* (2009) realizaram a degradação de uma mistura contendo os pesticidas dimetoato, oxidemetolmetil, carbaril e metidation (50 mg.L⁻¹ de cada pesticida) combinando processo foto-fenton homogêneo (UV/Fe²⁺/H₂O₂) sob luz solar em meio ácido com um estágio de tratamento adicional com lodo ativado em sistema descontínuo. A completa degradação dos quatro pesticidas ocorreu em no máximo 80 minutos.

Song *et al.* (2009), realizaram o tratamento do biocida 4-cloro-3,5-dimetilfenol em meio aquoso avaliando os efeitos isolados e combinados de ozônio e de radiação ultravioleta (365 nm e 24 mW.cm⁻²). O melhor tratamento envolveu a combinação de O₃ e UV, com 99% de remoção de COT.

Soluções aquosas de 100 mL do herbicida azimsulfuron 60 mg.L⁻¹ foram tratadas empregando filmes nanocristalinos de TiO₂ como fotocatalisador em sistema descontínuo. Os resultados mostraram que soluções deste herbicida podem

ser totalmente fotodegradadas em um tempo de algumas horas, usando radiação de radiação UVA de $0,79 \text{ mW.cm}^{-2}$ (PELENTRIDOU *et al.*, 2009).

Klamerth *et al.* (2009) estudaram a decomposição do pesticida clorfenvinfos via reação Foto-Fenton sob radiação solar (22 W.m^{-2}) em sistema descontínuo e temperaturas entre 2 e 35 °C. Em todas as experiências, foi observada forte mineralização e degradação do clorfenvinfos. Seus produtos de degradação, tais como 2,4-diclorofenol, ácido 2,4-diclorobenzóico e trietilfosfato foram decompostos em íons acetato, formato, maleato, cloreto e fosfato.

A degradação do alachlor por ozonização direta e processo de oxidação avançada $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ foi investigada por Qiang *et al.* (2010). Apesar de alcançar valores de degradação acima de 80%, a toxicidade das soluções de alachlor tratadas foi ligeiramente reduzida.

A degradação fotoquímica de tiaclopride com lâmpada de mercúrio de alta pressão e H_2O_2 foi realizada por Abramović *et al.* (2010). Com pH do meio de 2,8 e uma proporção molar de H_2O_2 /tiaclopride de 220, uma remoção de 97% do tiaclopride foi retirado em cerca de 120 minutos. O tratamento isolado com radiação UV ou H_2O_2 não resultou em degradação significativa do composto.

Madhavan *et al.* (2010) trataram amostras aquosas contendo cloridrato de formetanato através de sonólise, fotocátalise e sonofotocátalise em sistemas homogêneos (Fe^{3+}) e heterogêneos (TiO_2). A sonofotocátalise homogênea e heterogênea apresentaram os melhores resultados de mineralização do pesticida em 3 horas de tratamento, conforme mostraram as medidas de COT.

Oliveira *et al.* (2014) realizaram estudos de degradação do clorpirifos em sistema contínuo de POA UV/ H_2O_2 , formado por um reator tubular de PVC (260 mm x 20 mm d.i.) contendo uma lâmpada germicida UV-C (254 nm). Com um vazão de amostra de 10 ml.min^{-1} , atingiu aproximadamente 96% de remoção do composto em 8 horas de tratamento.

As condições de tratamento e os resultados destes trabalhos estão listados na Tabela 4.

Tabela 4 – Comparação de estudos de degradação de pesticidas por POA encontrados na literatura

Estudo	Sistema	Analito	Volume da Amostra, mL	Concentração Inicial, mg.L ⁻¹	Remoção do Analito, %	pH	Remoção de COD, %	Remoção de COT, %	Tempo de Reação, min
Evgenidou <i>et al.</i> (2007)	UV/ Fe ³⁺ /H ₂ O ₂	paration metil		25,0	100 ^c	2,9	95	-	60
		dimetoato		25,0	100 ^d	2,9	95	-	225
Zhang <i>et al.</i> (2009)	MO/UV/S ₂ O ₈ ²⁻ /TiO ₂	metamidofós		1,0 x 10 ⁻⁴	97	6,8	-	-	6
Mijin <i>et al.</i> (2009)	UV/ZnO	metamitrona	50	9,0	~100	7,0	-	56	240
Martín <i>et al.</i> (2009)	UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ + lodo ativado	dimetoato	50	50,0	100	2,8		-	40
		oxidemetolmetil			100				70
		carbaril			100				80
		metidation			100				40
Song <i>et al.</i> (2009)	O ₃	4-cloro-3,5-dimetilfenol	-	100,0	-	4,0	-	15	75
	UV/O ₃					11,0		49	
						4,0		99	
						11,0		59	
Pelentridou <i>et al.</i> (2009)	UV/TiO ₂	azimsulfuron	100	60,0	100	4,7	-	-	600
Klamerth <i>et al.</i> (2009)	UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (Batelada)	clorfenvinfos	250	2,0 x 10 ⁻³	~100	2,6	60	-	-
	UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ (contínuo)				~100		85		
Qiang <i>et al.</i> (2010)	O ₃	alachlor	-	5,5 x 10 ⁻³	84	7,0	-	-	60
	UV/H ₂ O ₂			10,0 x 10 ⁻³	94				
Madhavan <i>et al.</i> (2010)	US	cloridrato de formetanato	250	0,07 x 10 ⁻³	-	2,5	-	20,1	180
	UV/TiO ₂							74,7	
	US/UV/TiO ₂							74,7	
	US/Fe ³⁺							7,2	
	UV/Fe ³⁺							13,4	
US/UV/Fe ³⁺	60,8								
Abramović <i>et al.</i> (2010)	UV/H ₂ O ₂	tiaclopride	-	0,32 x 10 ⁻³	97	2,8	-	-	120
Oliveira <i>et al.</i> (2014)	UV/H ₂ O ₂	clorpirifós	2000	100	~96	8,00	-	-	480

Fonte: Elaborada pelo autor.

1.3.2 Processos oxidativos avançados assistidos por microondas

A radiação de microondas tem encontrado espaço em diversas aplicações médicas, industriais e domésticas. Processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos combinados com radiação de microondas representam um pouco explorado leque de novas possibilidades de pesquisa (SERPONE *et al.*, 2010).

Sodré *et al.* (2004) avaliaram a eficiência na digestão de águas naturais não filtradas utilizando agentes oxidantes em um reator fotoquímico de UV ativado por microondas com uma solução 40 mg.L^{-1} de ácido húmico, houve uma redução de 99% na concentração de carbono orgânico dissolvido após 15 minutos de digestão. Na presença de H_2O_2 , apenas 3 minutos foram necessários para realizar uma redução de quase 100%.

Zhang *et al.* (2005) promoveram a decomposição fotocatalítica de corante azo reativo vermelho brilhante X-3B em fotocatalise assistida por microondas com lâmpada sem eletrodos como fonte de radiação UV e TiO_2 como fotocatalisador. A fotodegradação foi favorecida por um baixo pH inicial, temperatura elevada e alta intensidade luminosa.

Zhang *et al.* (2009) investigaram oxidação fotocatalítica do pesticida metamidofós combinando radiação de microondas, radiação UV com nanopartículas de TiO_2 puro e TiO_2 dopado com $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. A cinética de degradação do pesticida ocorreu de acordo com uma reação de pseudo-primeira ordem.

Já Zabová e Církva (2009) usaram lâmpadas de UV sem eletrodos (Hg-EDLs) revestidas por filmes de TiO_2 dopados com íons de metal de transição e ativadas por microondas na remoção fotocatalítica do ácido mono-cloroacético à HCl, CO_2 e H_2O e da decomposição da rodamina B.

Yang *et al.* (2009) propuseram um sistema utilizando POA para degradar poluentes orgânicos em águas residuais utilizando a produção de radicais através da oxidação de íons persulfato ativada por radiação de microondas, com ou sem o tratamento combinado com carvão ativado. O corante azo laranja ácido 7 foi usado como composto-modelo e sua degradação foi monitorada pela descoloração das amostras contendo o corante e pela remoção de DQO.

Wang *et al.* (2010) realizaram o estudo de otimização da quantidade de H_2O_2 no pré-tratamento de lodo através de processos oxidativos avançados assistidos por microondas em sistema de batelada, monitorando a mineralização do

lodo através de medidas das concentrações de carbono orgânico total solúvel e demanda química de oxigênio.

Yu *et al.* (2010) realizaram estudos de processo oxidativo avançado assistido por microondas (MO/H₂O₂) na desintegração de sólidos e na solubilização de nutrientes em amostras de lodo de esgoto municipal, com ênfase na redução de patógenos, em termos de concentração de coliformes fecais, e de seu ressurgimento. Foram obtidas concentrações de agentes patogênicos abaixo do limite de quantificação (1000 UCF.L⁻¹) logo após tratamentos a 70 °C e 0,04% de H₂O₂ (m/m).

A degradação de propileno foi executada através de fotocatalise assistida por microondas (MO/UV/TiO₂) utilizando lâmpadas sem eletrodos de baixa pressão de Hg como fonte de radiação UV e esferas de TiO₂ produzidas pelo método de deposição química do vapor orgânico do metal a baixa pressão (BAE e JUNG, 2010). A dupla de pesquisadores verificou que o aumento da potência de microondas aumenta a eficiência da degradação de propileno e sua mineralização em CO₂, H₂O e CO.

Horikoshi *et al.* (2011) desenvolveram um dispositivo gerador de plasma líquido, integrando um aplicador de microondas e um homogeneizador ultrassônico, para ser usado em meio líquido com alto fator dielétrico. A radiação de microondas (220 W) e ondas ultrassônicas (90 W) foram transmitidas simultaneamente a uma solução aquosa de ácido perfluorooctanóico (0,010 mM), um composto altamente resistente à degradação por processos convencionais de oxidação avançada. Um percentual de degradação de 59% do composto orgânico foi atingido em 90 segundos de exposição ao plasma.

Bae e Jung (2010) estudaram a degradação de propileno num sistema combinando microondas/UV/TiO₂. A radiação UV foi gerada usando uma lâmpada sem eletrodos. A máxima eficiência de degradação foi de 30,4%.

Bae *et al.* (2012) usaram um sistema combinando microondas/UV/O₃/TiO₂ também para a degradação do propileno gasoso. Com esta configuração, a eficiência de degradação foi de 86,80%. A fotodegradação do propileno foi monitorizada por espectroscopia de infravermelho. Os produtos intermediários foram identificados como sendo CH₄ e C₂H₆, os quais foram mineralizados em CO₂, H₂O e CO.

Os experimentos de Han *et al.* (2004) mostraram que a radiação de microondas combinado com radiação UV e H₂O₂ pode aumentar a mineralização de fenol até 50%. Além disso, eles observaram que a radiação de microondas acelerou a taxa de degradação dos intermediários hidroquinona e catecol, produzidos no decurso de decomposição oxidativa de fenol.

Ju *et al.* (2013) investigaram a fotodegradação do corante verde malaquita usando um sistema de microondas/UV/H₂O₂ com duas lâmpadas UV sem eletrodos. Os resultados mostraram que 99,70% de corante foi removido dentro de 5 minutos de tratamento. A variação do pH das soluções aquosas do corante pouco influenciaram no resultado final.

A degradação fotocatalítica de três corantes orgânicos, azul de bromotimol, rodamina B e azul de metileno, tanto em solução monocomponentes quanto em misturas dessas substâncias foi investigada utilizando um sistema de microondas/UV/O₃/H₂O₂/TiO₂ (KIM *et al.*, 2011). As taxas de decomposição de todos os corantes orgânicos ocorreu com uma taxa de injeção de ozônio de 1,78 g.h⁻¹ e com solução de H₂O₂ com concentração de 39,46 mg.L⁻¹. A decomposição de todos os corantes orgânicos foi maior nas usando as soluções monocomponentes (de até 99,92%) do que nas soluções mistas (entre 98,18 e 99,94%).

1.3.3 Análise dos produtos de degradação

A determinação das substâncias produzidas a partir de tratamentos de degradação de compostos orgânicos é uma importante etapa para qualificar qualquer sistema utilizando POA. A identificação e quantificação dessas substâncias podem ser realizadas através metodologias de análise química, como por exemplo, análise de carbono orgânico dissolvido, COD (MARTÍN *et al.*, 2010) e análise de carbono orgânico total, COT (SONG *et al.*, 2009; MADHAVAN *et al.*, 2010), HPLC (RASALINGAM *et al.*, 2010), GC/MS, LC-MS e IC (DE SENA *et al.*, 2009; HISAINDEE *et al.*, 2013). Indiretamente, também é possível determinar a presença de produtos tóxicos em amostras tratadas por POA através de análises de toxicidade aguda nas amostras antes e após os tratamentos (KARCI *et al.*, 2014).

O COD é definido como todo o carbono orgânico menor do que 0,2 µm, o que representa uma mistura bastante heterogênea de moléculas orgânicas, variando desde pequenas e estruturalmente mais simples como aminoácidos, açúcares e

ácidos carboxílicos simples até as maiores e mais complexas, como as substâncias húmicas (THOMAS, 1997 *apud* SUHETT *et al.*, 2006). Deve ser considerado como uma fração do COT contido em uma amostra.

O COT é uma medida direta da diversidade de compostos orgânicos em vários estados de oxidação em uma amostra de água. O COT pode ser dividido nas seguintes frações (PARRON *et al.*, 2011):

- Carbono orgânico dissolvido (COD) – fração que atravessa um filtro com diâmetro de poro de 0,45 µm;
- Carbono orgânico não dissolvido (COND) – também conhecido como carbono orgânico em suspensão, refere-se à fração retida em um filtro de 0,45 µm;
- Carbono orgânico volátil (COV) – a fração extraído de uma solução aquosa por eliminação de gases sob condições Específicas;
- Carbono orgânico não volátil (CONV) – fração não extraído por eliminação de gases.

Os métodos de determinação do COT mais empregados são: (1) oxidação química, (2) oxidação de amostragem e análise físico-química de água com luz ultravioleta, (3) combustão de amostra seca, e (4) oxidação catalítica a alta temperatura. Todos os métodos têm em comum o fato de que o carbono é convertido a CO₂, e, então, medido direta ou indiretamente por procedimentos diferentes, como por exemplo, espectrofotometria do infravermelho, titulação de oxirredução, condutividade térmica e condutometria (PARRON *et al.*, 2011).

A cromatografia líquida de alta eficiência. (HPLC, em inglês) é uma das técnicas analíticas mais eficientes para a análise de compostos orgânicos. Entre os detectores mais utilizados, podemos citar os detectores de UV-Vis, fluorescência, índice de refração e de condutividade (SCOTT, 1996). A escolha do detector depende de sua sensibilidade e seletividade e da natureza do analito, uma vez que o detector mede uma propriedade física ou química da espécie de interesse. Por exemplo, detectores UV-Vis, um dos mais utilizados em HPLC, são usados para identificar substâncias que possuem grupos funcionais capazes de absorver radiação na faixa do ultravioleta e do visível (cromóforos) tais como, aromáticos, alcenos, C=O, C=N e C=S (SCOTT, 1996).

A cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS, em inglês) nem sempre é a melhor escolha para ser usada em estudos de POA, porque a maioria das espécies químicas encontram-se em meio aquoso e muitas podem conter grupos polares que não respondem diretamente à análise de GC-MS, a não ser que sejam derivatizadas (HISAINDEE *et al.*, 2013).

Quando os produtos formados são íons orgânicos (por exemplo, íons acetato ou formiato) e íons inorgânicos (como nitrato, nitrito e amônio, entre outros), a cromatografia iônica (IC, em inglês) é a mais utilizada em sua determinação (HISAINDEE *et al.*, 2013).

A cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (do inglês LC-MS) é frequentemente usada para determinar produtos de degradação em fase aquosa. A cromatografia líquida de ultra-alta eficiência acoplada à espectrometria de massas de tempo de voo ou quadrupolo híbrido tem sido bastante utilizada para monitorar e identificar intermediários de reação produzidos em POA (ZHU *et al.*, 2012; GOSETTI *et al.*, 2013; GU *et al.*, 2011 *apud* HISAINDEE *et al.*, 2013).

No presente trabalho, foi proposta a montagem de um equipamento que utiliza um processo de POA de custo acessível e que apresentasse eficiência na remoção de pesticidas clorpirifós e picloram em meio aquoso em sistema contínuo e em batelada. A otimização desse sistema foi realizada de acordo com um planejamento composto central.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a decomposição de pesticidas em meio aquoso através dos processos oxidativos avançados assistidos por microondas.

2.2 Objetivos Específicos

- a) Montagem de equipamento para a realização de estudos de processos oxidativos avançados assistidos por microondas em batelada ou de modo contínuo;
- b) Produção de pastilhas de TiO_2 para serem usadas como fotocatalisadores em processos oxidativos avançados;
- c) Combinação e otimização de sistemas utilizando POA que envolvam pastilhas de óxido de titânio, peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta e radiação de microondas para o tratamento de amostras aquosas contendo pesticidas;
- d) Avaliação da eficiência dos sistemas de POA assistidos por microondas na decomposição de pesticidas através de técnicas instrumentais de análise (HPLC e LC-MS).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes utilizados

Na preparação das pastilhas de TiO_2 , foi utilizado dióxido de titânio puro (min. 99%, Carlo Erba). Para o preparo das soluções, foram utilizados peróxido de hidrogênio 30% (P.A., Vetec) e álcool metílico (P.A., Qeel). Para a análise cromatográfica, foi utilizado álcool metílico grau HPLC (Vetec). Em todos os experimentos e análises, foi utilizada água deionizada de grau ultrapuro (Mili-Q).

3.2 Preparação de Pastilhas de TiO_2

Dezoito amostras de TiO_2 em pó com massas de aproximadamente 0,2 g foram colocadas em moldes cilíndricos de aço inox com diâmetro de 0,5 mm e prensadas em uma prensa hidráulica com uma pressão de $1,0 \text{ ton.m}^{-2}$ durante cinco minutos. Em seguida, as pastilhas resultantes de TiO_2 foram separadas em 3 grupos de 6 pastilhas para a realização do processo de sinterização. Em um forno mufla, cada grupo de pastilhas foi sinterizada durante 4 horas. As temperaturas de sinterização utilizadas foram de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ para o primeiro grupo, $1.000 \text{ }^\circ\text{C}$ para o segundo grupo e $1.100 \text{ }^\circ\text{C}$ para o terceiro grupo.

3.3 Caracterização das pastilhas de TiO_2

As pastilhas de TiO_2 foram analisadas através de técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas instalações do Laboratório de Caracterização de Materiais (LACAM) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará. Foi usado um microscópio Philips, modelo SEM - XL30. Durante a preparação das amostras, as pastilhas de TiO_2 foram metalizadas com uma camada de ouro de 15 nanômetros de espessura.

A identificação de fase das pastilhas de TiO_2 foi realizada por meio de análise de difração de raios-X (DRX) realizada nas instalações do Laboratório de Raios X do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará.

3.4 Construção das lâmpadas de radiação UV sem eletrodos

Para a construção das lâmpadas, foram utilizados tubos de vidro borossilicato (Pirex, Schott) de 200 mm de comprimento, 24 mm de diâmetro interno e 1 mm de espessura de parede. Uma das extremidades do tubo foi vedada através de fusão e sopro sem acréscimo de material (adição de mais vidro fundido) e na outra extremidade foi soldada uma válvula de vidro de 3 vias para a obtenção de vácuo (10^{-2} torr), adição de gás inerte (argônio) e adição de mercúrio metálico (10 μ L). Em seguida, a válvula foi removida com a imediata vedação por fusão, sob vácuo, da extremidade do tubo de vidro.

Em relação às lâmpadas convencionais de UV, as lâmpadas sem eletrodos possuem várias vantagens (PHILIPS, 1983 *apud* KLÁN *et al.*, 1999):

- Aquecimento mais rápido do que uma lâmpada convencional, podendo ser acionada ou extinta quase instantaneamente quando necessário;
- A ausência de eletrodos que elimina os processos de deterioração lâmpada associados com eletrodos, o que lhe confere tempos de vida mais longos;
- A formação de um arco de plasma preenche todo o comprimento do tubo;
- Produz três vezes mais radiação UV do que uma lâmpada convencional de eletrodos;

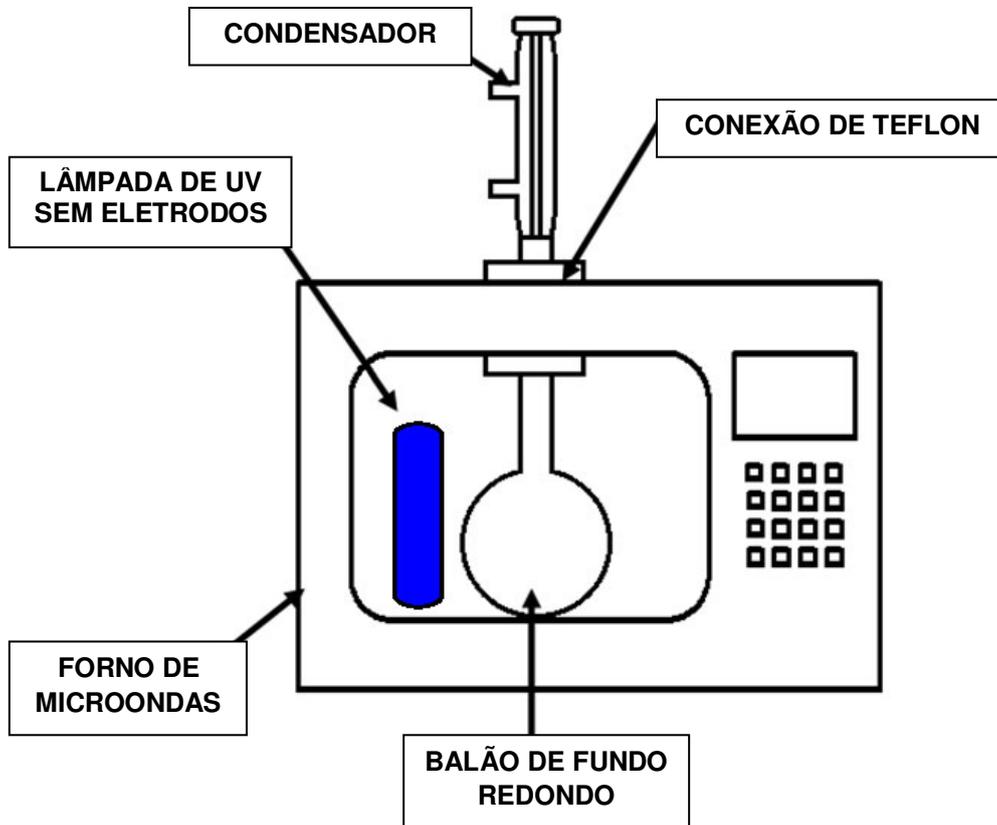
3.5 Montagem do equipamento utilizando POA descontínuo assistido por microondas

O equipamento usado para realizar os experimentos de processos oxidativos avançados foi inicialmente montado para operar em sistema de vazão descontínuo (batelada) sem agitação, conforme o esquema apresentado na Figura 2.

Foi utilizado um aparelho doméstico de microondas (Panasonic) com capacidade de 19 litros e dez níveis de potência nominal (80 a 800 W). Na parte superior do aparelho, foi adaptada uma conexão de teflon de 32 mm de diâmetro interno, para permitir a colocação de um condensador de vidro borossilicato. O condensador foi conectado a um balão de fundo redondo de 25 ml no interior do

forno de microondas. Para completar a montagem do sistema, foi colocada uma lâmpada de radiação UV sem eletrodos ao lado do balão de fundo redondo.

Figura 2 – Esquema do sistema descontínuo (batelada) utilizando POA assistido por microondas



Fonte: Elaborada pelo autor.

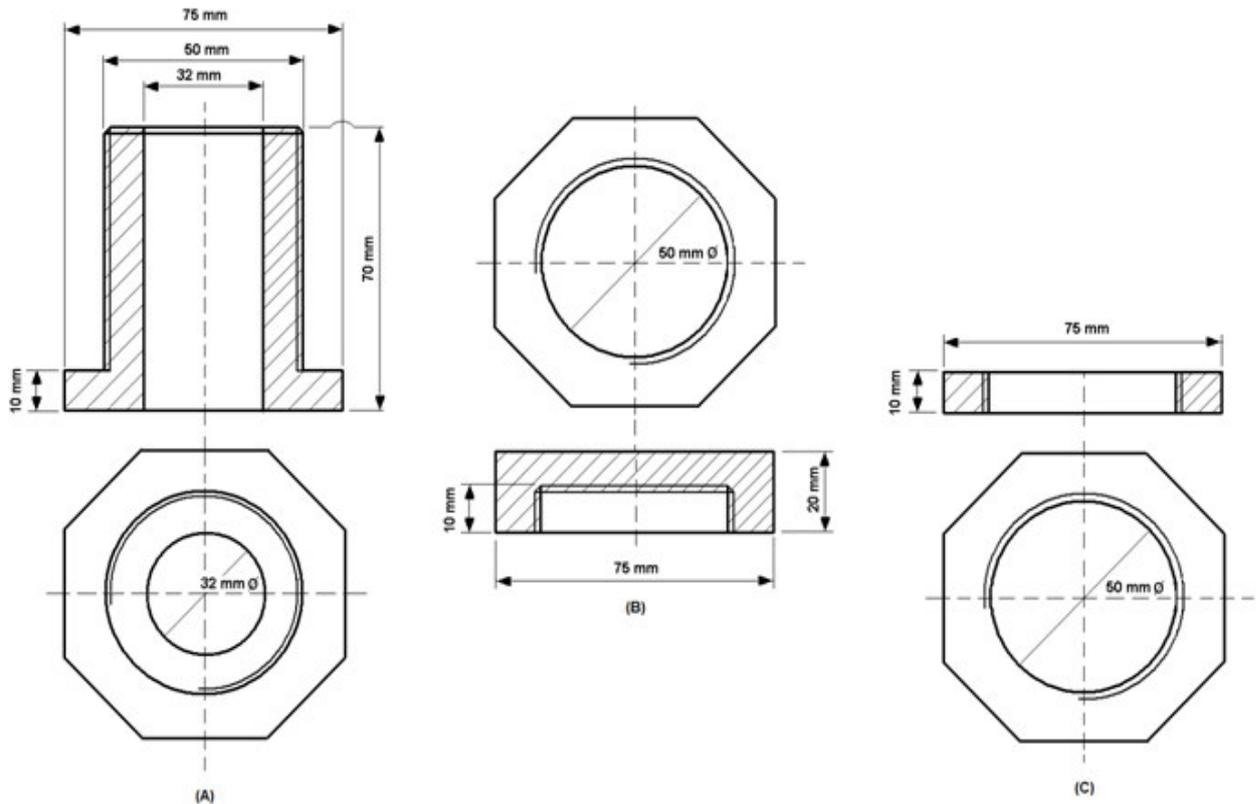
Na adaptação do forno de microondas, foi feito o mínimo de modificações no equipamento. A mais importante foi a colocação de uma conexão para permitir a passagem de um condensador de vidro no topo do forno.

Estudos preliminares mostraram que, sem a utilização de um condensador, havia perdas significativas no volume das amostras, o que afetaria a reprodutibilidade dos resultados. Reatores de teflon poderiam ser utilizados, mas sem um sistema adequado para lidar com a pressão dos gases produzidos durante o processo, havia um risco real de acidentes devido á possíveis explosões.

O projeto técnico para a confecção da conexão é apresentado na Figura 3. Ele foi confeccionado a partir da usinagem de um tarugo de teflon de 15,0 cm de comprimento por 7,0 cm de diâmetro. O teflon foi escolhido por ser um material facilmente usinável, ser um bom dissipador de calor, ter um custo acessível

e apresentar uma boa margem de temperatura de trabalho, entre $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (sua zona de fusão, determinada por análise térmica diferencial, fica entre $320\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $340\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Figura 3 – Conexão de teflon para o sistema utilizando POA em microondas: (a) conexão com rosca externa; (b) tampa rosqueada; (c) porca de fixação



Fonte: Elaborada pelo autor.

Entretanto, mesmo com paredes espessas, a conexão de teflon pode permitir o escape de microondas. Para minimizar possíveis escapes dessa radiação, toda a superfície externa exposta da conexão de teflon, bem como da superfície externa do condensador que se projeta para fora do forno, foram revestidos com três camadas de papel alumínio.

Para controlar a emissão dos gases liberados durante os experimentos, o sistema utilizando POA foi montado no interior de uma capela de exaustão. Como medida de segurança adicional, a operação do sistema utilizando POA assistido por microondas foi feita de forma automática, sem a presença de pessoas durante seu funcionamento, através do temporizador do próprio forno de microondas. Ao final do

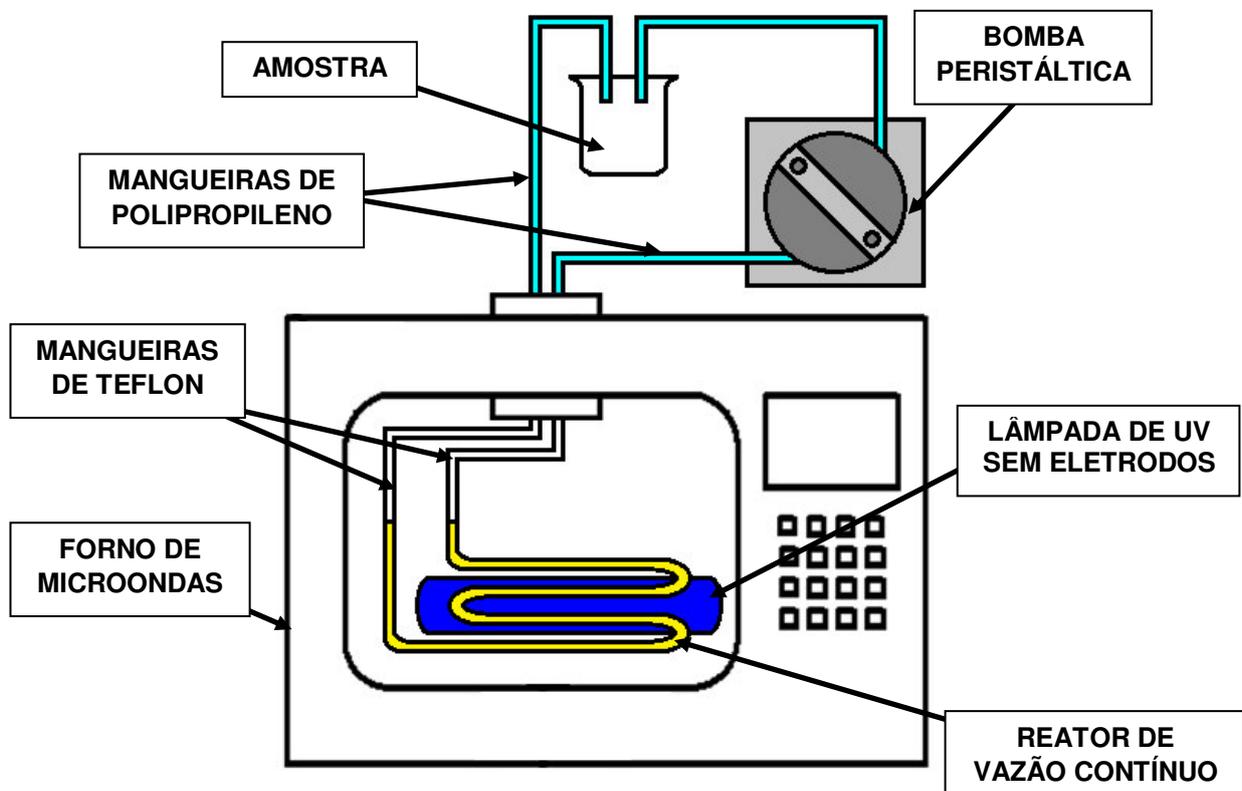
tempo programado, um aviso sonoro assinalava a interrupção do funcionamento do equipamento e a conseqüente emissão da radiação de microondas.

3.6 Montagem do equipamento utilizando POA contínuo assistido por microondas

Os experimentos de processos oxidativos avançados em sistema de vazão contínuo foram realizados de acordo com o esquema apresentado na Figura 4.

Foi utilizado o mesmo forno de microondas usado nos estudos de POA descontínuo. Com auxílio de uma bomba peristáltica, a amostra em meio aquoso foi circulada com uma vazão constante através de um sistema formado por mangueiras de polipropileno, mangueiras de teflon e pelo reator de vazão contínuo (volume do reator: 29,5 mL). No interior do forno, a lâmpada UV sem eletrodos foi posicionada no centro do reator de vazão contínuo.

Figura 4 – Esquema do sistema contínuo utilizando POA assistido por microondas



Fonte: Elaborada pelo autor.

3.7 Processos oxidativos avançados assistidos por microondas

3.7.1 Preparação das soluções-estoque e das amostras diluídas de pesticidas clorpirifós e picloram

O clorpirifós é pouco solúvel na água, mas é totalmente solúvel em metanol. Uma vez que o metanol é inflamável, por questões de segurança o mesmo não foi utilizado como único solvente na preparação das amostras sintéticas desse pesticida.

Foi constatado experimentalmente que o clorpirifós é solúvel em soluções com pelo menos 60% de metanol. Assim, 100 μL de uma solução comercial 480 g.L^{-1} de clorpirifós (Klorpan 480 CE, Nufarm) foram transferidos para um balão de 100 mL e completou-se o volume com uma solução de água deionizada em metanol grau HPLC (2:3 água/metanol). A concentração final de clorpirifós foi de aproximadamente 1.500 mg.L^{-1} .

As amostras de clorpirifós a serem tratadas por POA foram preparadas a partir de alíquotas da solução-estoque de clorpirifós diluídas apenas com água deionizada, o que acabou produzindo dispersões do pesticida em meio aquoso.

Por sua vez, o picloram, é totalmente solúvel em água. Uma massa de 450 mg de picloram puro (99,8%) foi pesada e adicionada a 500 mL de água deionizada sob agitação magnética em um béquer de 1,0 L até a total dissolução do sólido orgânico. Em seguida, o conteúdo do béquer foi transferido para um balão de fundo redondo de 1,0 L e completou-se o volume também com água deionizada.

Todas as amostras de picloram usadas nos experimentos de POA foram preparadas com água deionizada a partir de diluições da solução-estoque desse pesticida.

3.7.2 Estudo da remoção do pesticida clorpirifós em sistema utilizando POA descontínuo

Para determinar os efeitos de processos oxidativos avançados assistidos por microondas na remoção do clorpirifós em meio aquoso, foram avaliados os seguintes parâmetros: potência de microondas (320, 480 e 640 W), tempo de

remoção (4, 6 e 8 minutos), concentração de peróxido de hidrogênio (5 e 10%), concentração de clorpirifós (75 e 300 mg.L⁻¹), presença de TiO₂ (uso ou não de pastilha de 0,18g) e presença de radiação UV (uso ou não de lâmpada sem eletrodos). Esses parâmetros foram combinados nos seguintes sistemas utilizando POA:

- Sistema MO: apenas radiação de microondas;
- Sistema utilizando POA homogêneo MO/UV: radiação de microondas e radiação ultravioleta;
- Sistema utilizando POA homogêneo MO/H₂O₂: radiação de microondas e peróxido de hidrogênio;
- Sistema utilizando POA heterogêneo MO/UV/H₂O₂/TiO₂: radiação de microondas, radiação ultravioleta, peróxido de hidrogênio e dióxido de titânio.

3.7.3 Planejamento composto central da remoção dos pesticidas clorpirifós e picloram em sistema utilizando POA descontínuo

Foi elaborado um planejamento composto central de 43 experimentos em sistema utilizando POA descontínuo envolvendo os seguintes parâmetros: concentração de pesticida (50, 100, 150, 200 e 250 mg.L⁻¹), concentração de peróxido de hidrogênio (5, 7,5, 10, 12,5 e 15%), pH do meio (2,0, 4,5, 7,0, 9,5 e 12,0), potência de microondas (240, 320, 400, 480 e 560 W) e tempo de remoção (3, 4, 5, 6 e 7 minutos). A quantidade de fotocatalisador (pastilha sinterizada de TiO₂ de 0,18 g), a quantidade de lâmpadas de UV sem eletrodos (1 lâmpada de 200 mm x 24 mm d.i.) e o volume da amostra (10 mL) foram parâmetros mantidos constantes.

3.7.4 Estudo da remoção do pesticida clorpirifós em sistema utilizando POA contínuo

A remoção do pesticida clorpirifós em sistema contínuo de POA assistido por radiação de microondas foi realizada em duplicata. As condições operacionais do sistema foram as seguintes:

- Concentração de Clorpirifós na amostra: 500 mg.L⁻¹;
- Concentração de H₂O₂ na amostra: 5%;
- Volume da amostra: 500 mL;
- Vazão da amostra: 10 mL.min⁻¹;
- pH do meio: 9,5;
- Potência do forno de microondas: 240 W;
- Tempo de tratamento: 60 minutos.

3.7.5 Análise das amostras dos pesticidas clorpirifós e picloram por HPLC

A concentração inicial e a concentração final de clorpirifós nas amostras utilizadas durante o estudo de decomposição oxidativa do pesticida foram analisadas através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência. O equipamento (Modelo 20-A Prominence, da marca Shimadzu) foi operado com as seguintes condições metodológicas:

- Fase móvel (clórpififos): metanol de grau cromatográfico (85%) e água grau Mili-Q (15%);
- Fase móvel (picloram): acetonitrila de grau cromatográfico (85%) e água grau Mili-Q (15%);
- Vazão da fase móvel: 1,0 mL.min⁻¹;
- Coluna: LiChroCART 250[®]-4 (C18);
- Temperatura do forno da coluna: 35 °C;
- Volume de injeção: 20 µL;
- Detector: UV-Vis, no comprimento de onda de 230 nm (clorpirifós) e 225 nm (picloram);
- Tempo de corrida: 9,0 minutos (clorpirifós) e 3,5 minutos (picloram).

3.7.6 Análise dos subprodutos formados a partir dos tratamentos de pesticidas por POA assistido por microondas

Para determinar se, após os experimentos de POA, os pesticidas foram completamente mineralizados (decompostos em CO, CO₂, H₂O e outros compostos inorgânicos) ou degradados em compostos orgânicos de menor massa molecular, as amostras tratadas foram analisadas pelas técnicas de HPLC e de LC-MS.

As análises de LC-MS foram realizadas no Laboratório de Análises para Certificação de Produtos do Caju (LABCAJU) localizado nas instalações do Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC). Foi empregando um cromatógrafo líquido acoplado a um espectrômetro de massas triplo quadrupolo e interface por eletronebulização (LC-ESI-MS/MS) da ThermoScientific, modelo TSQ Quantu Access, equipado com uma coluna Ace 3, C-18 (2,1mm de d.i. x 15cm).

As análises dos padrões e amostras foram conduzidos no modo full scan (faixa de massa de 50-380), com vazão de 0.3 ml.min⁻¹, utilizando um gradiente de concentração composto de metanol grau cromatográfico e solução de ácido fórmico 0,1%, conforme apresentado na Tabela 5:

Tabela 5 – Gradiente de concentração usado nas análises de LC-MS

Tempo, min	Metanol,%	Sol. 0,1% de Acido Fórmico,%
0	70	30
8,0	10	90
18,0	10	90
18,1	70	30
25,0	70	30

Fonte: Elaborada pelo autor.

O controle do sistema, a aquisição e o tratamento de dados foram executados através do software X-Calibur, versão 1.4.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação e caracterização das pastilhas de TiO₂

Um dos problemas de se trabalhar com dióxido de titânio em aplicações de catálise é o fato desse material se apresentar na forma de um pó finamente dividido, o que requer que ele seja imobilizado em superfícies ou moldado em uma forma condensada. Na imobilização de TiO₂, Kluson *et al.* (2006) sugeriram a produção de sol-gel de TiO₂ puro preparado a partir da hidrólise de tetraisopropóxido de titânio aplicado em superfícies lisas como vidros ou plástico. Outra maneira é usar o TiO₂ na forma de esferas ou pastilhas que possam ser facilmente recuperadas e reutilizadas, opção que foi escolhida para o presente trabalho.

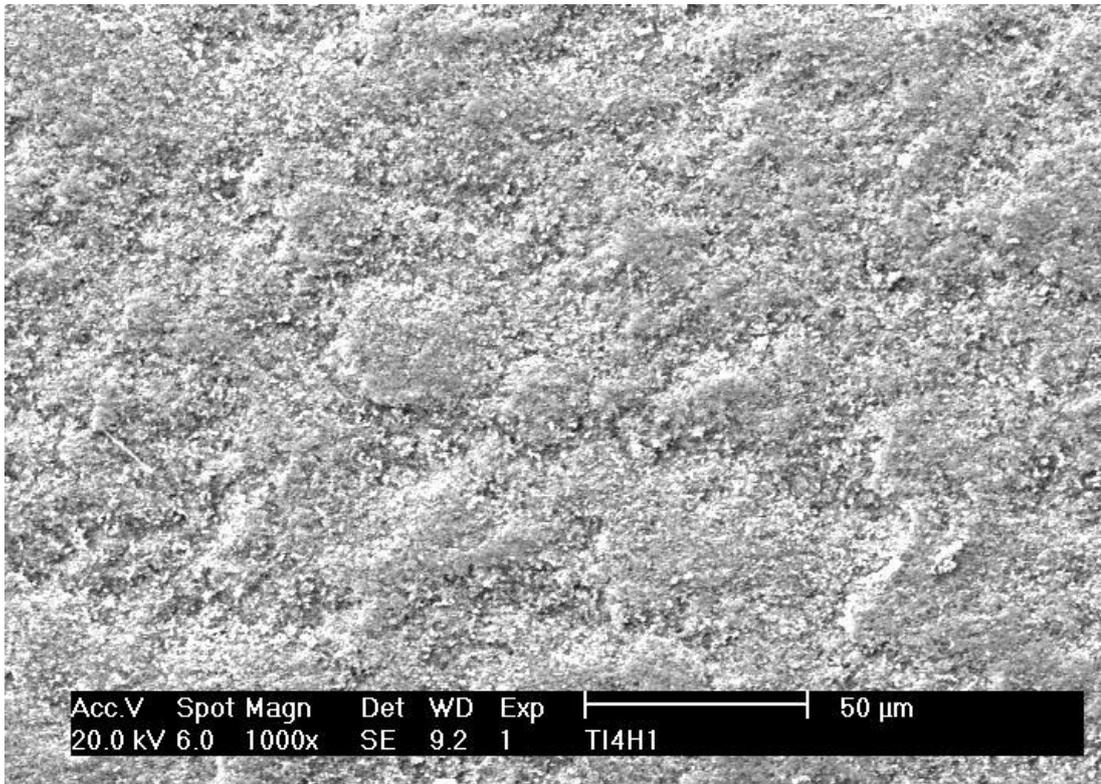
Após a sinterização, as pastilhas de TiO₂ apresentaram boa resistência mecânica, podendo ser manipuladas sem haver desagregação de sua estrutura, seja por atrito ou por choque mecânico. Essa propriedade permite tanto a fácil remoção do TiO₂ da fase líquida das amostras quanto sua reutilização em novos experimentos.

Observou-se, qualitativamente, que o aumento da resistência mecânica das pastilhas acompanhou o aumento do grau de sinterização das pastilhas, o qual por sua vez ocorreu em função do aumento da temperatura de sinterização. As pastilhas com maior resistência mecânica, foram as obtidas a partir do processo realizado à temperatura de 1.100 °C, durante 4 horas.

As imagens das pastilhas de TiO₂ sinterizadas, obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura, são apresentadas nas Figuras 5 e 6. A Figura 5 apresenta a superfície externa de uma pastilha de TiO₂ ampliada em 1.000 vezes. Observa-se que a superfície sinterizada possui um aspecto rugoso, porém sem falhas estruturais aparentes.

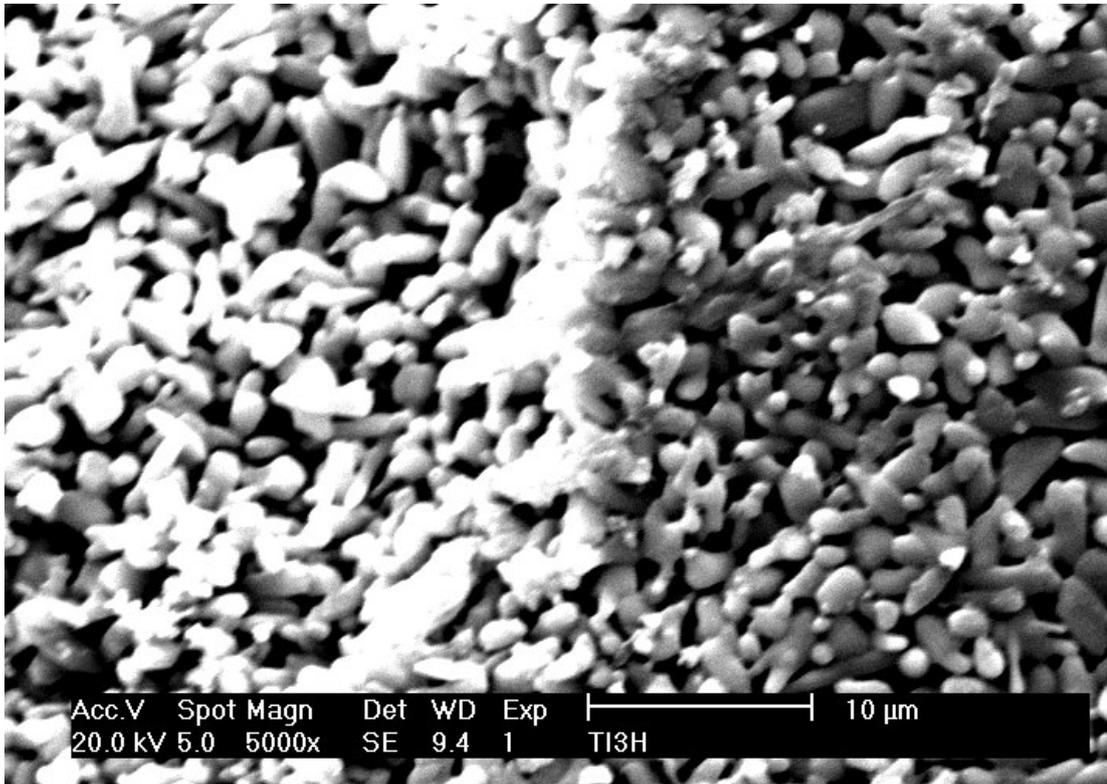
Já a Figura 6 apresenta uma ampliação de 5.000 vezes da superfície da pastilha, mostrando com maior resolução a morfologia das partículas de TiO₂ sinterizadas e como o processo de sinterização lhe conferiu uma estrutura aparentemente porosa, com poros de tamanho médio de 1,2 µm.

Figura 5 – Ampliação de 1.000 vezes da superfície externa da pastilha sinterizada de TiO_2



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 6 – Ampliação de 5.000 vezes da superfície externa da pastilha sinterizada de TiO_2

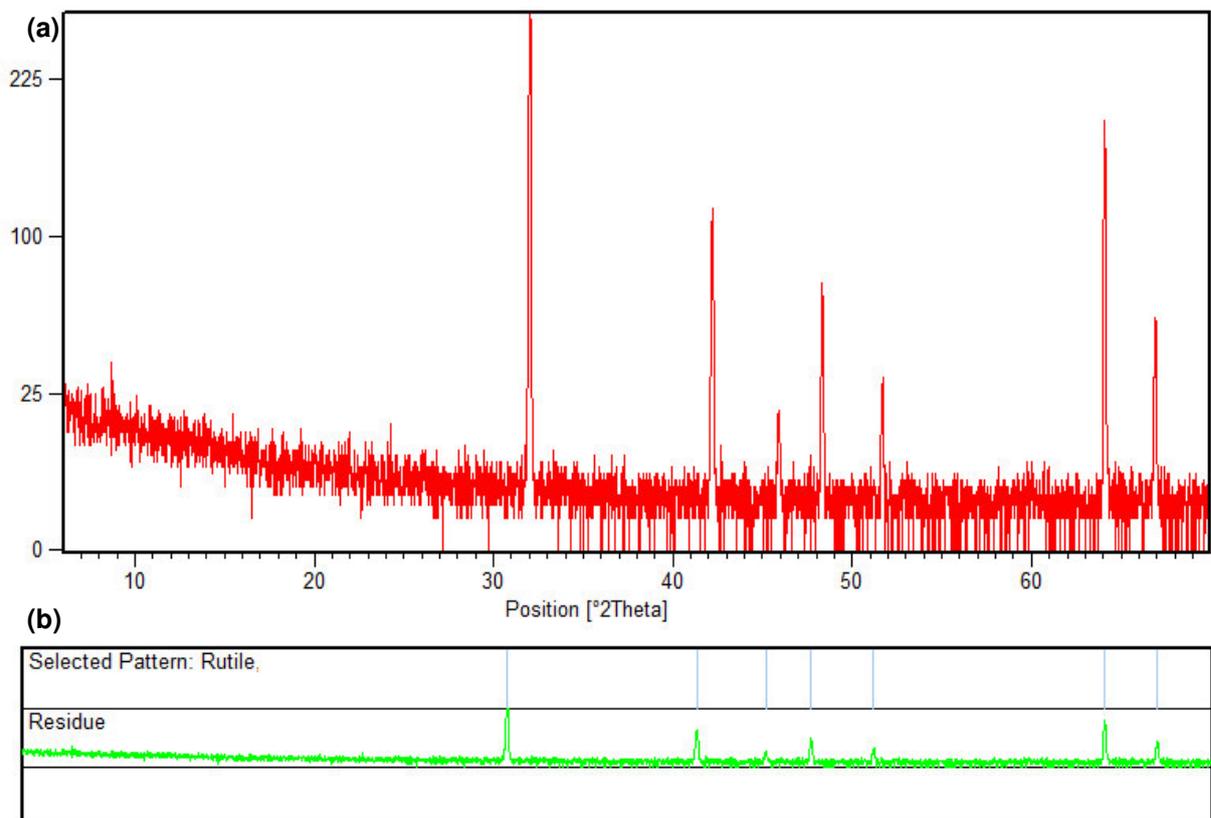


Fonte: Elaborada pelo autor.

Em termos práticos, um material poroso adequado tende a possuir uma alta área superficial (ROUQUEROL *et al.*, 1999), permitindo a livre difusão das moléculas do poluente dentro e fora de sua estrutura e aprisionando fótons da radiação UV em suas camadas internas (PRIYA *et al.*, 2011).

A Figura 7a mostra o padrão de DRX da pastilha sinterizada de TiO_2 , obtida a 1.100 °C. Através da comparação com o banco de dados do difratômetro, foi identificada somente a fase do rutilo (Figura 7b).

Figura 7 – Padrão de DRX da pastilha sinterizada de TiO_2 obtida a 1.100 °C (a), a partir do qual foi identificada a fase do rutilo (b)

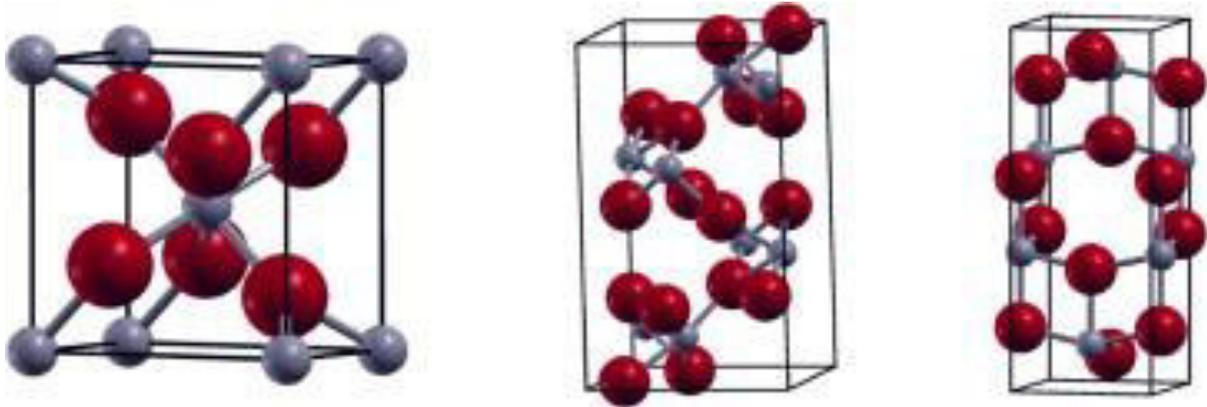


Fonte: Elaborada pelo autor.

O dióxido de titânio é uma substância que apresenta três estruturas cristalinas (Figura 8): rutilo (tetragonal), anatásio (tetragonal) e brookita (ortorrômbico). O rutilo é a única fase estável, ao passo que anatásio e brookita são metaestáveis e se transformam em rutilo quando aquecidos em elevadas temperaturas (HU *et al.*, 2003). Esta transformação não ocorre em uma única temperatura e os processos envolvidos, assim como os métodos para inibir ou

promover tal transformação ainda não foram totalmente compreendidos (HANAOR e SORRELL, 2011).

Figura 8 – Da esquerda para a direita, as células unitárias do TiO_2 nas fases rutilo, brookita e anatásio (O =vermelho; Ti = cinza)



Fonte: Esch *et al.*, 2014.

Apenas o rutilo e o anatásio são utilizados para aplicações de fotocatalise. Embora o anatásio apresente uma energia de banda de condução maior que a do rutilo (3,2 eV e 3,0 eV, respectivamente), em geral o desempenho fotocatalítico do anatásio é considerado superior (SCLAFANI e HERRMANN, 1996 *apud* HANAOR e SORRELL, 2011).

Porém, em contraste com a maior atividade fotocatalítica do anatásio, estudos apontam que, em certas aplicações, é mais vantajoso o uso de rutilo dopado com ferro, rutilo contendo anatásio residual e rutilo de morfologia acicular, que apresenta elevada área superficial (OHNO *et al.*, 1997, 2003 e SUN *et al.*, 2003 *apud* HANAOR e SORRELL, 2011).

4.2 Construção das lâmpadas de radiação UV sem eletrodos

Entre os parâmetros de operação que influenciam o desempenho da lâmpada sem eletrodos, temos a temperatura de trabalho, a pressão dos gases de preenchimento, a frequência e a intensidade da energia de microondas e a natureza e as dimensões do material do qual é feito o bulbo da lâmpada.

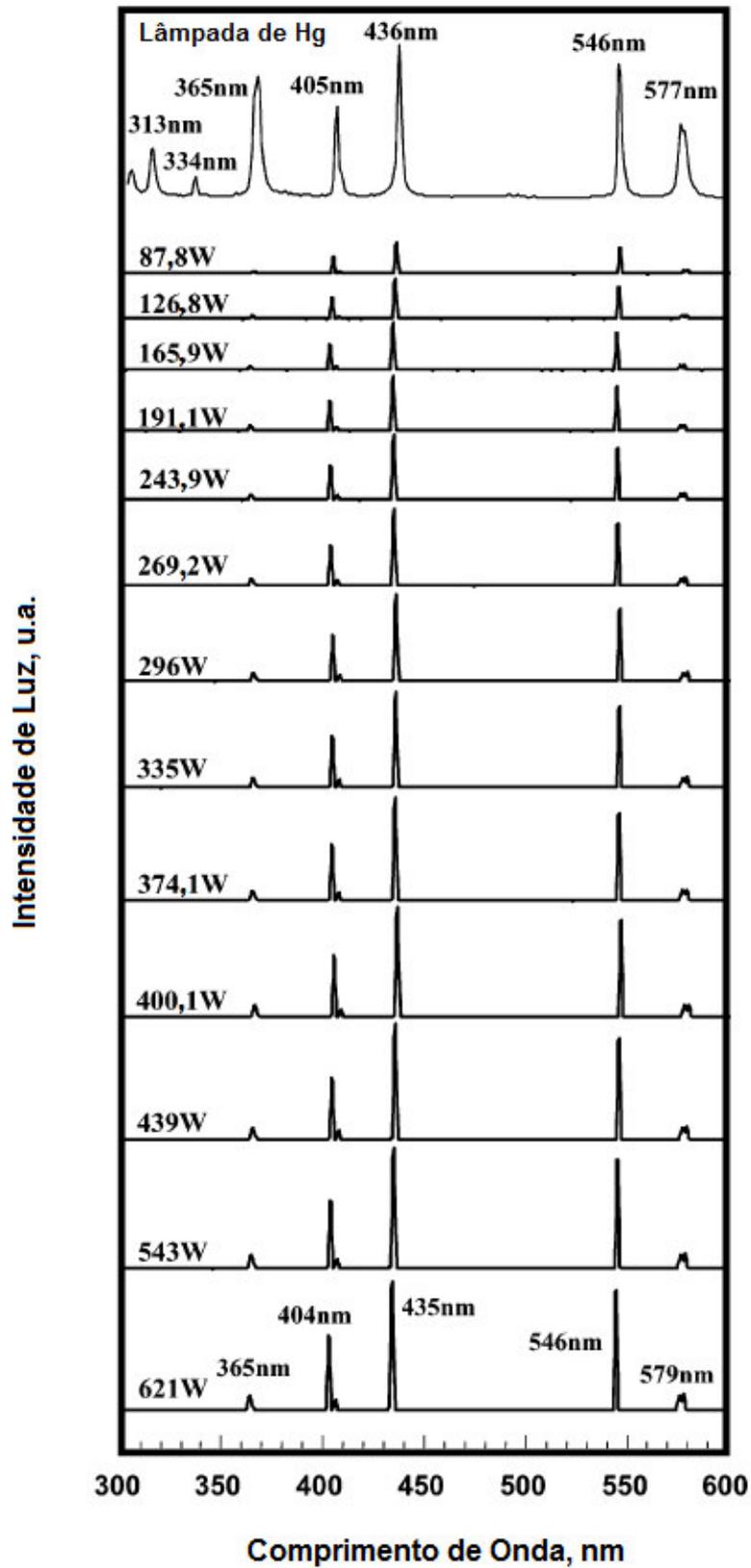
A intensidade de emissão de átomos de mercúrio no estado estacionário aumenta com o aumento da temperatura, principalmente para linhas espectrais superiores (acima de 365 nm). Esse aumento ocorre devido à diminuição da energia de ativação de átomos ou íons de mercúrio e pela redução do número de ligações de um átomo de mercúrio no plasma. Geralmente, os comprimentos de onda curtos (especialmente o pico de 254 nm) são suprimidos com o aumento da temperatura.

A pressão dos gases de preenchimento está intimamente relacionada com a temperatura produzida pela lâmpada sem eletrodos. À temperatura de aproximadamente 27 °C, a mistura de gases no interior de uma lâmpada possui uma pressão de cerca de 2,6 kPa, ou 0,026 atm.

Dependendo da lâmpada e do sistema utilizados, o plasma gerado em seu interior pode atingir temperaturas entre 427 e 1127 °C, o que promove pressões que podem chegar a 1 MPa, ou 10 atm (SPIETZ *et al.*, 2001 *apud* MÜLLER *et al.*, 2003). Quanto maior a pressão parcial do elemento, menor é a quantidade de átomos emitindo fótons UV, ou seja, menor é a intensidade da radiação UV produzida pela lâmpada.

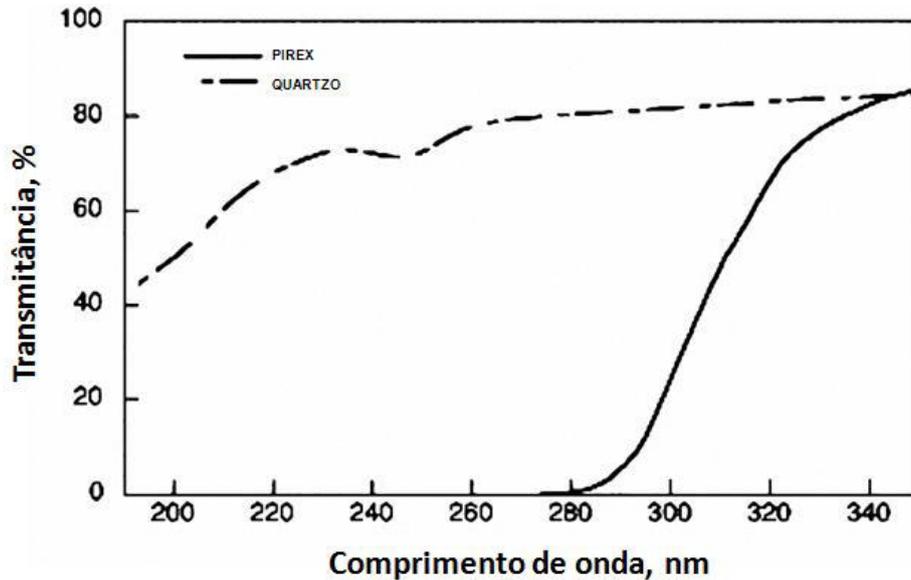
Horikoshi e Serpone (2002) demonstraram que a intensidade das linhas de Hg emitidas por uma lâmpada de UV sem eletrodos aumenta com o aumento da potência de microondas (Figura 9). A eficiência de emissão da lâmpada tende a aumentar até se estabilizar em um determinado valor de potência de microondas, o qual por sua vez depende das dimensões da lâmpada.

Figura 9 – Comprimentos de onda de luz ultravioleta e luz visível emitidos por uma lâmpada convencional de Hg com potência de 250 W e por uma lâmpada de UV sem eletrodos acionada por microondas, com potências entre 87,8 e 621 W



Na Figura 10, observa-se que o quartzo não absorve radiação UV, mas o vidro de borossilicato (pirex) tende a absorver a maior parte desta radiação abaixo de 290 nm (MÜLLER *et al.*, 2005).

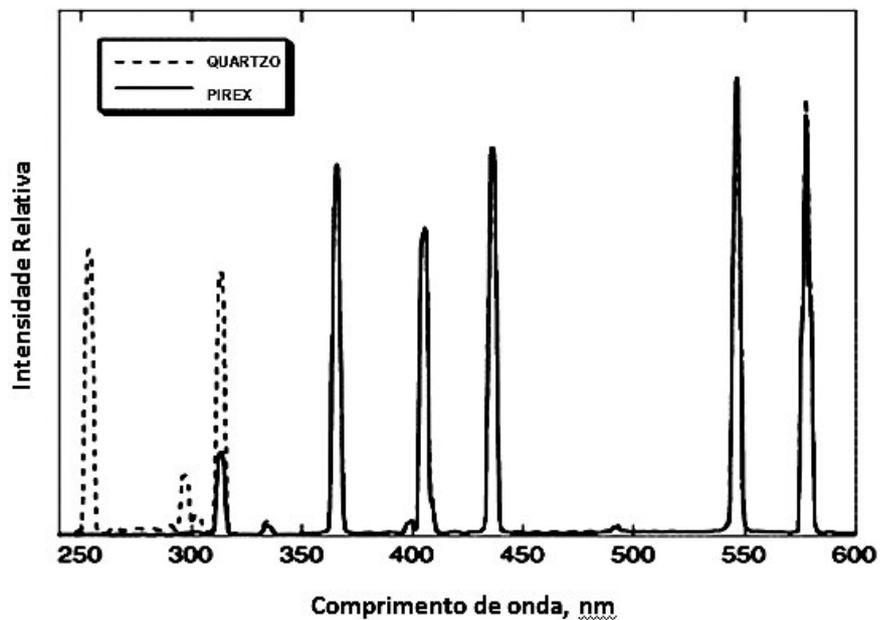
Figura 10 – Transmitância de radiação UV para o quartzo e o vidro borossilicato



Fonte: Müller *et al*, 2005.

Já na Figura 11, temos um comparativo dos espectros de emissão de de lâmpadas UV sem eletrodos de mercúrio feitas de quartzo e de Vidro borossilicato.

Figura 4 – Comparação do espectro de emissão de lâmpadas UV sem eletrodo de quartzo e de vidro borossilicato



Fonte: Müller *et al*, 2003.

Embora o vidro borossilicato absorva completamente a radiação gerada pela lâmpada nos comprimentos de 254 e 297 nm, as intensidades das radiações nos comprimentos de onda remanescentes (313, 365, 405, 436, 546, 577 e 579 nm) permanecem praticamente as mesmas tanto para esse material quanto para o quartzo.

As lâmpadas sem eletrodos fabricadas com vidro borossilicato e com paredes delgadas, não só podem ser utilizadas em processos fotoquímicos (CÍRKVA *et al.*, 2006), como resistem bem às temperaturas elevadas que podem ser alcançadas no forno de microondas.

Assim, devido aos custos e desafios técnicos envolvidas na moldagem do quartzo para produzir as lâmpadas, optamos pela utilização de tubos de vidro de borossilicato com parede menos espessas, facilmente disponível comercialmente e de custo consideravelmente reduzido.

4.3 Processos oxidativos avançados assistidos por microondas

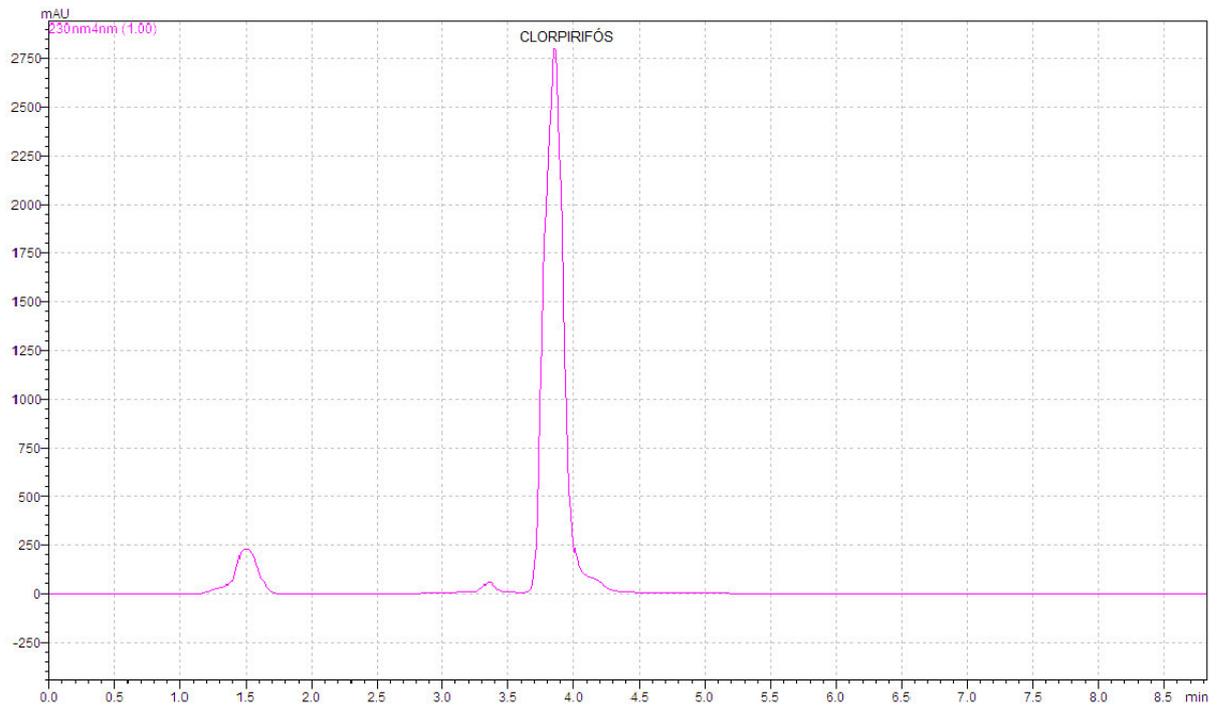
4.3.1 Análise das amostras dos pesticidas clorpirifós e picloram por cromatografia líquida de alta eficiência

A Figura 12 apresenta o cromatograma de uma amostra de padrão 200 mg.L⁻¹ de clorpirifós em solução metanólica. Nele, é possível observar a presença de um pico bem definido com o tempo de retenção de 3,85 minutos de corrida, o qual se refere ao pesticida clorpirifós.

Já no cromatograma do picloram (Figura 13), um pico isolado referente a este pesticida é observado com o tempo de retenção de 1,77 minutos de corrida.

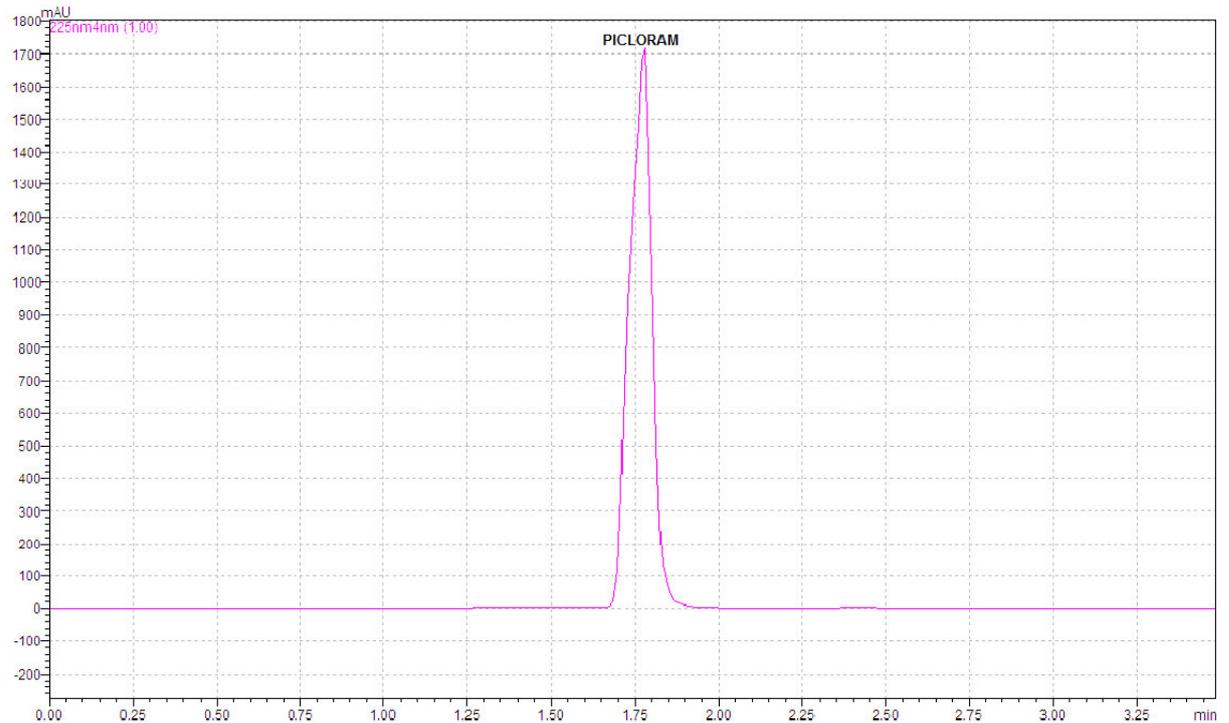
Em suma estes cromatogramas revelam a seletividade do método para a investigação dos analitos estudados, o que foi importante para a etapa de quantificação dos dois pesticidas estudados antes e depois dos tratamentos nos sistemas de POA.

Figura 5 – Cromatograma da análise de clorpirifós (tempo total de corrida: 9,0 minutos)



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 6 – Cromatograma da análise de picloram (tempo total de corrida: 3,5 minutos)



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.2 Estudo da remoção do pesticida clorpirifós em sistema utilizando POA descontínuo

4.3.2.1 Remoção de clorpirifós em sistema MO

No sistema MO, foram avaliados quais os efeitos da variação da potência de microondas e da variação do tempo de tratamento do pesticida.

Como mostrado na Tabela 6, não se observa nenhuma variação nas amostras de 75 mg.L⁻¹ de clorpirifós quando aplicada uma potência de microondas de 320W. Ao se utilizar uma potência de 480 W, a concentração do pesticida é reduzida a partir de 6 minutos, ao passo que com 640 W de potência, ocorre uma redução gradual do pesticida em todos os tempos de tratamento da amostra. Para 300 mg.L⁻¹, a variação na concentração do pesticida só ocorre a partir de 8 minutos de tratamento, utilizando uma potencia de microondas de 640 W.

Tabela 6 – Dados referentes ao tratamento de clórpifós pelo sistema MO

C ₀ , (mg.L ⁻¹)	Potência, W	Tempo, min.	C, (mg.L ⁻¹)*
75	320	4	75,0
		6	75,0
		8	75,0
	480	4	75,0
		6	71,3
		8	74,6
	640	4	70,4
		6	66,3
		8	61,5
300	320	4	300,0
		6	300,0
		8	300,0
	480	4	300,0
		6	300,0
		8	300,0
	640	4	300,0
		6	297,2
		8	264,2

* valor médio, C.V. ≤ 10%.

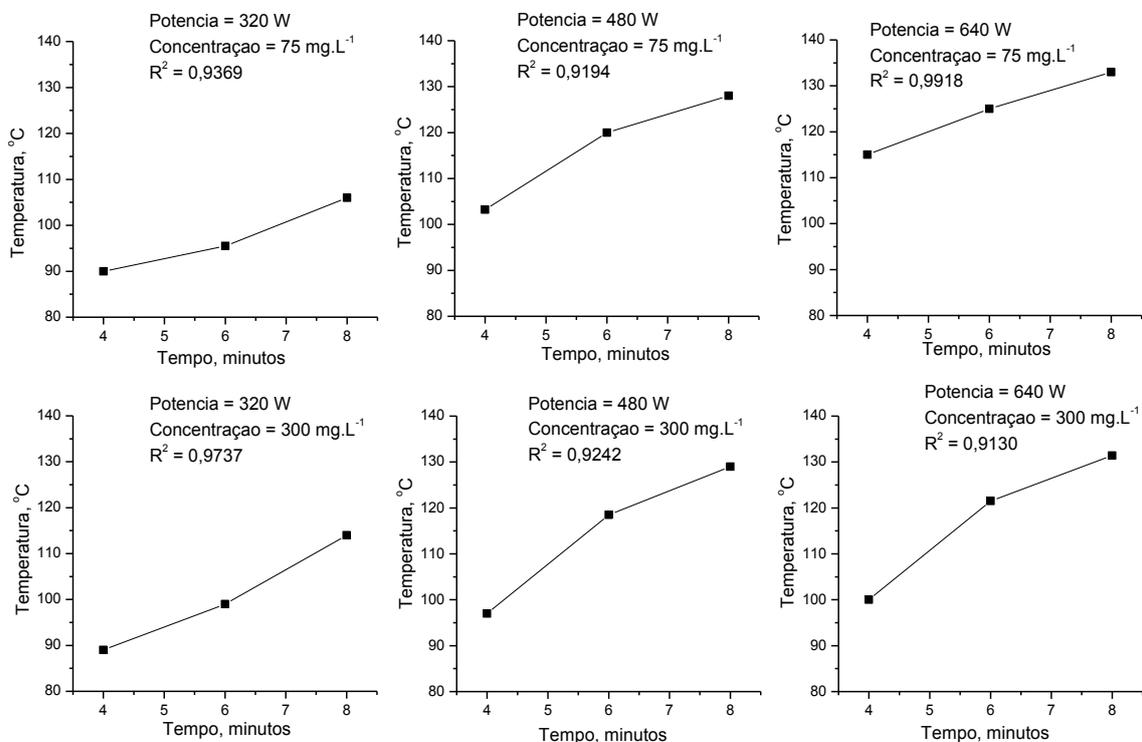
Fonte: Elaborada pelo autor.

Em geral, a função da radiação de microondas é atuar de fonte de calor, através da conversão de energia das microondas em energia térmica. A Figura 14 mostra os gráficos de variação de valores médios de temperatura (C.V. ≤ 10%) em

função do tempo de aquecimento para cada potência de microondas em amostras de 10 mL de clorpirifós com concentrações de 75 e 300 mg.L⁻¹.

Como esperado, o aumento da temperatura foi provocado pelo aumento do tempo de tratamento. Uma correlação entre temperatura e tempo de tratamento foi investigada, e os valores dos coeficientes de correlação das curvas apresentadas na Figura 14 indicam que elas são lineares o suficiente para considerarmos uma relação diretamente proporcional entre temperatura e tempo de tratamento dentro dos valores estudados.

Figura 7 – Relação entre temperatura e tempo de tratamento para o sistema MO com diferentes valores de concentração de pesticida e diferentes potências de microondas



Fonte: Elaborada pelo autor.

O aquecimento por microondas pode ser caracterizado como sendo (a) por perda dielétrica, (b) por perda de condução ou (c) por perda magnética (HORIKOSHI e SERPONE, 2009). A energia térmica produzida por unidade de volume proveniente de radiação de microondas é dada pela equação (3):

$$P = \pi f \epsilon' \epsilon'' |E|^2 + \frac{1}{2} \sigma |E|^2 + \pi f \mu' \mu'' |H|^2 \quad (3)$$

Onde P representa a energia térmica produzida, $|E|$ e $|H|$ representam, respectivamente, a intensidade do campo elétrico e do campo magnético das microondas, σ é a condutividade elétrica; f é a frequência das microondas; ϵ' é a permissividade no vácuo; ϵ'' é o fator de perda dielétrica; μ_0 é a permeabilidade magnética no vácuo, $\epsilon\mu_0''$ é a perda magnética. O primeiro termo na equação 1 expressa o aquecimento por perda dielétrica e atua no aquecimento de soluções; o segundo termo indica o aquecimento por perda de condução e envolve principalmente o aquecimento de materiais sólidos; o terceiro termo da equação está relacionado com o aquecimento por perda magnética e é observado com a presença de materiais magnéticos.

Assim, no sistema MO, os efeitos do aquecimento das amostras por microondas podem ser atribuídos praticamente ao aquecimento por perda dielétrica.

A profundidade de penetração é outro fator importante no aquecimento causado por microondas (HORIKOSHI e SERPONE, 2009). As Microondas podem penetrar profundamente nos sistemas líquidos, nos quais há aquecimento por perdas dielétricas. Por exemplo, em meios onde $\epsilon''/\epsilon' \ll 1$, a profundidade (D_p , em cm) que a radiação de microondas pode penetrar pode ser estimada a partir da seguinte equação (4):

$$D_p = \left(\frac{\lambda_0}{2\pi} \right) \left(\frac{\sqrt{\epsilon'}}{\epsilon''} \right) \quad (4)$$

Onde λ_0 é o comprimento de onda da irradiação ($\lambda_{0(2.45 \text{ GHz})} = 122 \text{ mm}$). A profundidade de penetração é fortemente dependente da frequência da radiação de microondas e da temperatura do meio: o aumento da temperatura diminui a absorção das microondas no meio, o que significa dizer que meios absorventes tornam-se mais transparentes à radiação de microondas em temperaturas mais elevadas (HORIKOSHI e SERPONE, 2009).

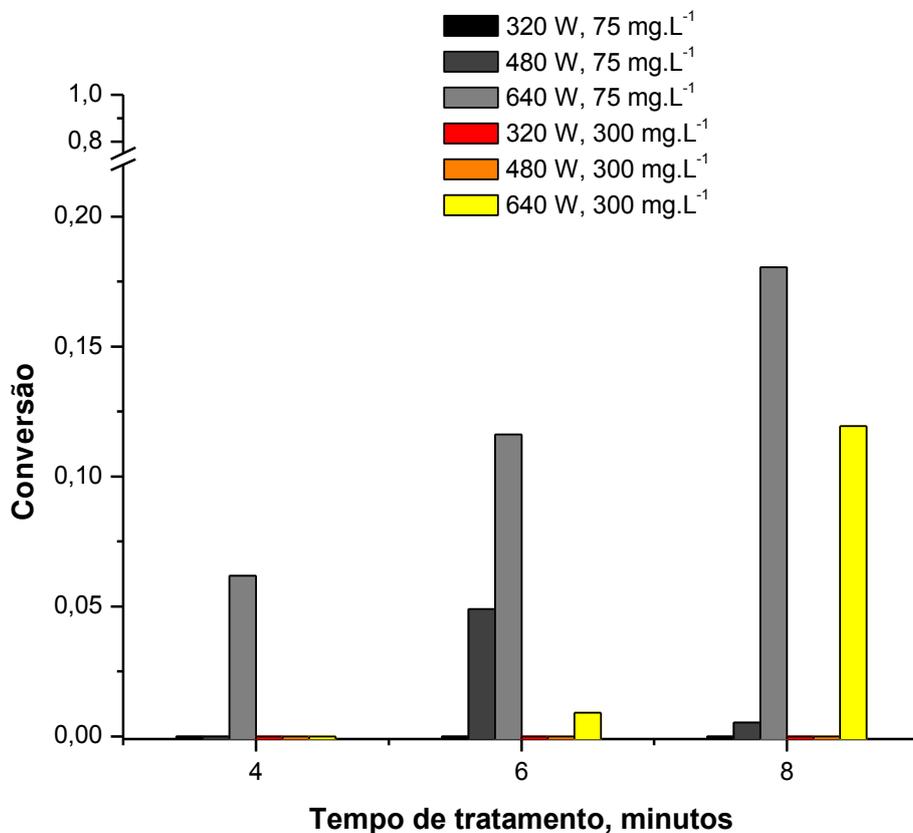
Para um melhor entendimento da remoção do pesticida realizada no sistema MO, foram feitos os cálculos de conversão do clorpirifós, a partir de seus valores de concentração inicial e de concentração final em cada amostra, de acordo com a equação (5) (HERRMANN, 2010):

$$\tau = \frac{(C_0 - C)}{C_0} = 1 - \frac{C}{C_0} \quad (5)$$

Onde τ é a conversão do pesticida, C_0 é a concentração inicial do pesticida e C é a sua concentração final. Os valores de conversão também podem ser descritos em termos de porcentagem.

O gráfico da Figura 15 apresenta os valores de conversão plotados em função do tempo de tratamento das amostras.

Figura 8 – Conversão do pesticida em função do tempo (sistema MO)



Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 15, é possível observar que a capacidade máxima do sistema MO em converter o clorpirifós foi de 18,1% quando investigada a menor concentração do pesticida (75 mg.L⁻¹) no maior tempo de tratamento (8 minutos) e na maior potência aplicada (640 W).

A energia de radiação de microondas ($\approx 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ a 2,45 GHz) não é capaz de romper ligações químicas em moléculas orgânicas comuns (LITERÁK e

KLÁN, 2000). Os processos químicos realizados sob a ação de microondas podem ser afetados por superaquecimento, polarização, propriedades dielétricas, formação de pontos quentes, rotação de spin e alinhamento de spin nuclear (CADDICK, 1995; ABRAMOVITCH, 1991; MINGOS e BAGHURST, 1991; GALEMA, 1997; SAKAGUCHI *et al.*, 1997; ASTASHKIN e SAKAGUCHI, 1997 *apud* LITERÁK e KLÁN, 2000). No entanto, a existência de um "efeito de microondas" específico ainda está sujeita à discussão.

4.3.2.2 Remoção de clorpirifós em sistema MO/UV

No sistema MO/UV, foi avaliada a remoção do pesticida pela ação combinada da incidência de radiação de microondas e radiação UV. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Dados referentes ao tratamento de clórpifós pelo sistema MO/UV

C_0 , (mg.L ⁻¹)	Potência, W	Tempo, min.	C, (mg.L ⁻¹)*
75	320	4	49,4
		6	37,4
		8	52,5
	480	4	16,7
		6	26,5
		8	11,2
	640	4	12,0
		6	11,0
		8	8,4
300	320	4	224,4
		6	34,8
		8	29,1
	480	4	141,1
		6	21,0
		8	19,6
	640	4	18,5
		6	16,2
		8	15,0

* valor médio, C.V. ≤ 10%.

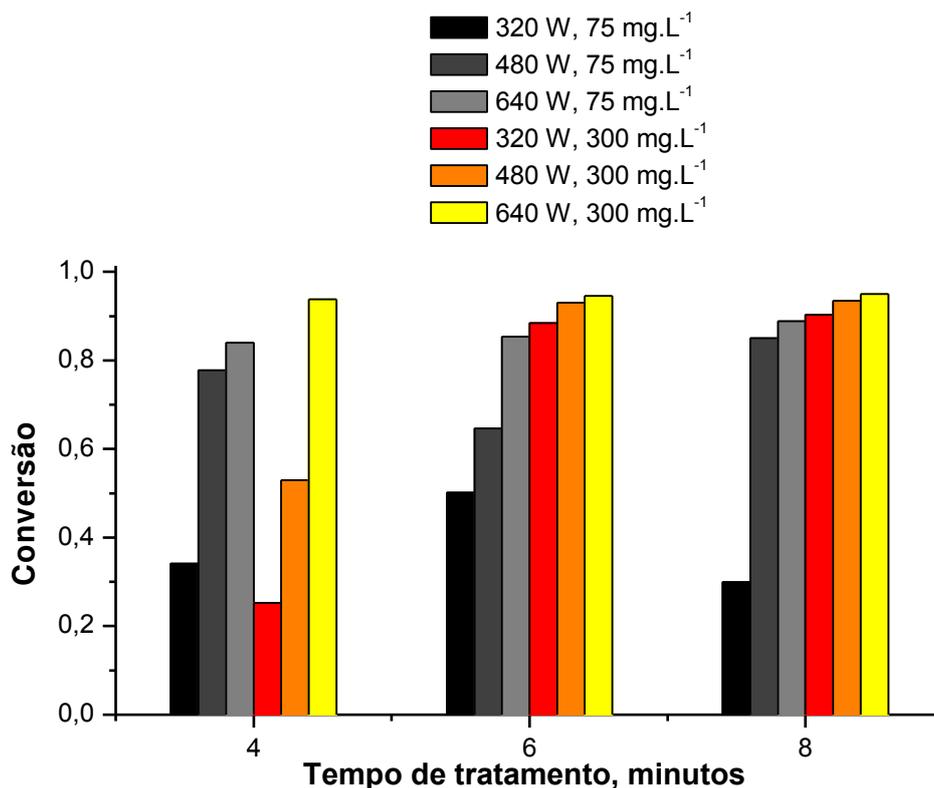
Fonte: Elaborada pelo autor.

Comparando-se esses resultados com os encontrados no sistema MO, nota-se que houve um aumento da eficiência em remover o pesticida tanto nas amostras de 75 mg.L⁻¹ quanto nas amostras de 300 mg.L⁻¹. Entretanto, os resultados de remoção para as amostras com 300 mg.L⁻¹ se mostraram mais eficientes.

Isso sugere que a concentração do pesticida, nas condições avaliadas, teve uma influência positiva em sua remoção, ao se utilizar a radiação ultravioleta produzida por lâmpada sem eletrodo. Entretanto, são necessários estudos adicionais para elucidar deste evento.

A conversão do pesticida em função do tempo para o sistema MO/UV (Figura 16) mostra que a remoção do pesticida aumentou com o aumento do tempo de tratamento e da potência de microondas aplicada. No maior valor de conversão atingido nesse sistema, 95% de uma amostra de 300 mg.L⁻¹ foi removido em 8 minutos de tratamento com potência de 640 W.

Figura 9 – Conversão do pesticida em função do tempo (sistema MO/UV)



Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com Horikoshi e Serpone (2002), durante o funcionamento da lâmpada UV de mercúrio sem eletrodos, ocorre uma breve sequência de acontecimentos em seu interior:



Elétrons livres no interior do bulbo, ou seja, que foram separados do meio ambiente devido à energia ambiente, aceleram (reação 6) como resultado da energia do campo eletromagnético da radiação de microondas (MO) e colidem com as partículas do gás inerte que por sua vez se ionizam e liberam elétrons adicionais (reação 7). A repetição destes passos faz com que o número de elétrons aumente significativamente ao longo de um curto período de tempo (efeito avalanche).

O gás inerte passa para um estado excitado (reação 8) que por sua vez excita o átomo de Hg através da transferência de energia (reação 9). A emissão de luz UV ocorre a partir do átomo excitado de Hg quando este retorna para o seu estado fundamental (reação 10).

Os fótons de radiação ultravioleta gerados interagem com moléculas orgânicas, podendo promover a ruptura de suas ligações químicas (DOMÈNECH *et al.*, 2001 *apud* SOARES, 2011). Como as energias encontradas no espectro de radiação ultravioleta (300-480 kJ.mol⁻¹) são cerca de cinco ordens de magnitude maiores que a energia de microondas (LITERÁK e KLÁN, 2000) e, de acordo com as energias de ligação química encontradas na literatura (HUHEEY *et al.*, 1993), é esperado que a radiação ultravioleta consiga romper ligações C–C (346 kJ.mol⁻¹), C–H (411 kJ.mol⁻¹), C–Cl (327 kJ.mol⁻¹), C–O (358 kJ.mol⁻¹) e P–O (~335 kJ.mol⁻¹), mas não ligações C=C (602 kJ.mol⁻¹) ou C=N (615 kJ.mol⁻¹), por exemplo.

4.3.2.3 Remoção do clorpirifós em sistema MO/H₂O₂

Foram avaliados os efeitos combinados da concentração do agente oxidante e da radiação de microondas na remoção do pesticida. Os resultados de concentração final do clorpirifós obtidos com H₂O₂ nas concentrações 5 e 10% (Tabela 8) mostraram um ganho considerável, em relação ao sistema MO, na

redução do pesticida em amostras de 75 mg.L^{-1} e 300 mg.L^{-1} . Em relação ao sistema MO/UV, o sistema MO/H₂O₂ mostrou um leve aumento na eficiência de remoção.

Tabela 8 – Dados referentes ao tratamento de clórpifós pelo sistema MO/H₂O₂

C_0 , (mg.L^{-1})	$C_{\text{H}_2\text{O}_2}$, (%)	Potência, W	Tempo, min.	C , (mg.L^{-1})*
75	5	320	4	7,2
			6	5,2
			8	5,2
		480	4	4,8
			6	5,0
			8	4,8
		640	4	5,3
			6	4,6
			8	4,2
	10	320	4	34,9
			6	9,1
			8	10,4
		480	4	5,5
			6	5,0
			8	9,3
		640	4	4,7
			6	4,4
			8	3,8
300	5	320	4	189,1
			6	75,3
			8	138,9
		480	4	103,5
			6	18,4
			8	44,5
		640	4	20,3
			6	16,2
			8	15,8
	10	320	4	212,4
			6	188,7
			8	133,7
		480	4	109,3
			6	48,2
			8	102,5
		640	4	29,5
			6	19,8
			8	16,9

* valor médio, C.V. \leq 10%.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Observa-se também que a eficiência de remoção com soluções 5% de H₂O₂ no sistema MO/H₂O₂ foi melhor ou equivalente aos resultados com soluções 10% de H₂O₂ dentro desse mesmo sistema.

A quantidade do agente oxidante pode interferir nos processos de oxidação das moléculas do pesticida. Quando em excesso, o H_2O_2 passa a inibir a formação de radicais $\cdot\text{OH}$, como mostrado nas equações (11) – (14) (REMYA e LIN, 2011):

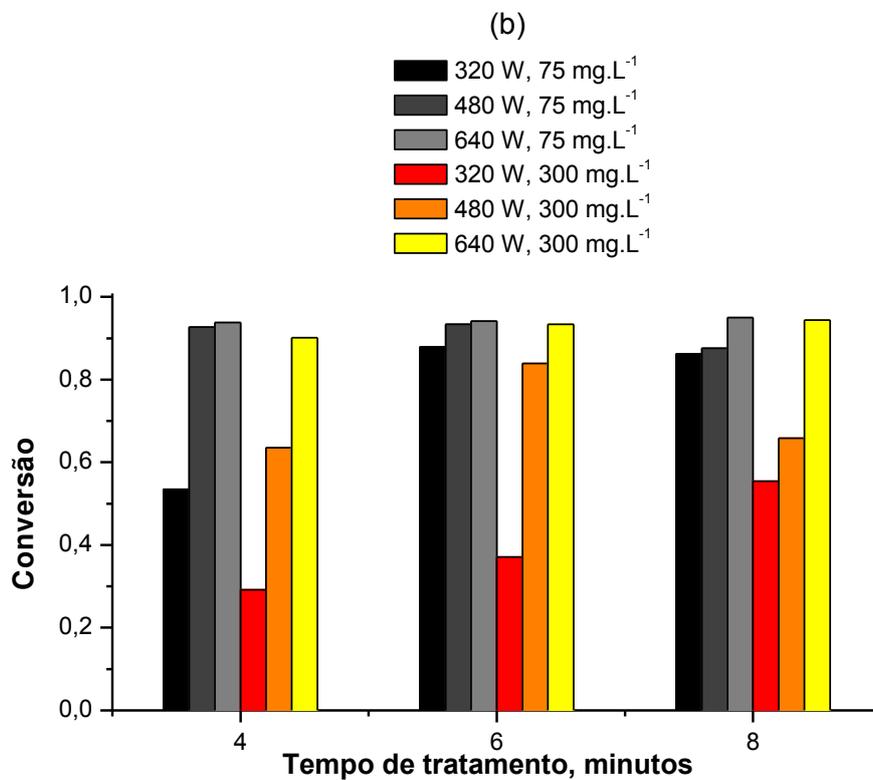
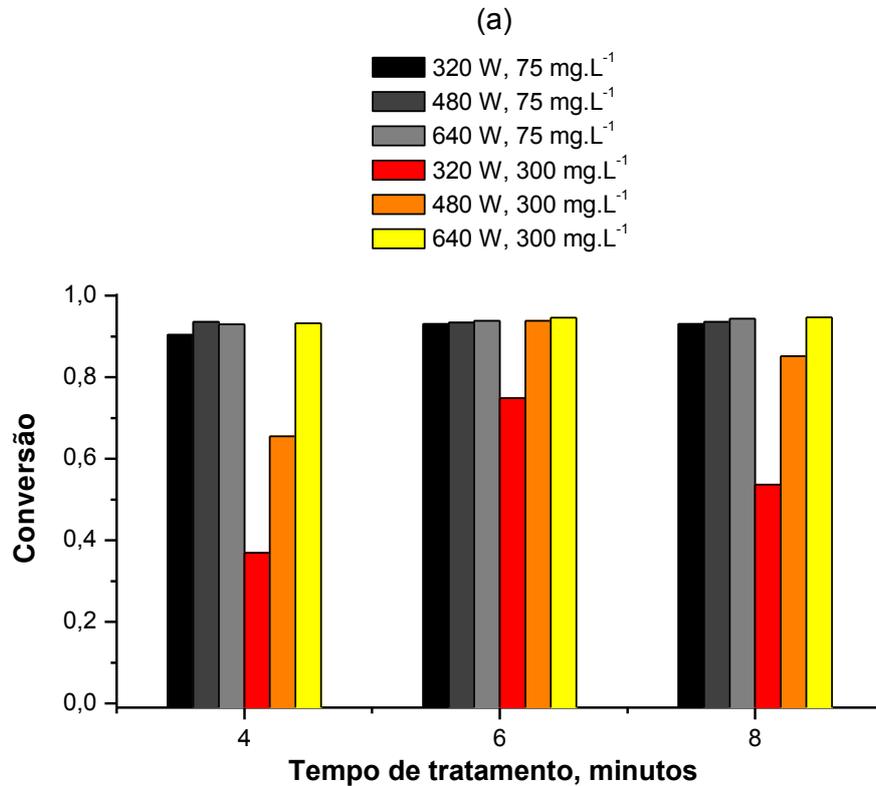


Isso leva a uma diminuição na eficiência de remoção do pesticida. Portanto, a dosagem de H_2O_2 deve ser otimizada para que a produção de radicais $\cdot\text{OH}$ não seja afetada.

A Figura 17 apresenta os gráficos da conversão percentual do pesticida em função do tempo para o sistema MO/ H_2O_2 . Na Figura 17a, podemos observar que, com a solução de H_2O_2 5% (v/v), a conversão do pesticida nas amostras de 75 mg.L^{-1} passou de 90% em várias combinações de potência de microondas e tempo de tratamento, com o máximo de 94,4% após 8 minutos de tratamento com 640W de potência. Para as amostras de 300 mg.L^{-1} , valores de conversão acima de 90% foram obtidos com 480 W de microondas em 6 minutos e 640 W em todos os tempos avaliados, com um máximo de 94,7% também em 8 minutos de tratamento e potência de 640 W.

Já na Figura 17b, é possível observar que, o tratamento de uma amostra de 75 mg.L^{-1} em 8 minutos com 640 W de potência apresentou o maior de conversão do pesticida entre todas as combinações avaliadas nesse sistema. Porém, nota-se que a maior concentração de agente oxidante (H_2O_2 10%) teve um efeito global negativo nos valores de conversão do pesticida para a maioria dos tempos e potências usados no sistema MO/ H_2O_2 .

Figura 10 – Conversão do pesticida em função do tempo (sistema MO/H₂O₂) usando (a) soluções de 5% e (b) 10% de H₂O₂



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.2.4 Remoção do clorpirifós em sistema MO/UV/H₂O₂/TiO₂

O último sistema avaliado combinou o maior número possível de parâmetros adotados neste estudo. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Dados referentes ao tratamento de clórpifós pelo sistema MO/UV/H₂O₂/TiO₂

C ₀ , (mg.L ⁻¹)	C _{H₂O₂} , (%)	Potência, W	Tempo, min.	C, (mg.L ⁻¹)*
75	5	320	4	21,0
			6	4,0
			8	0,0
		480	4	2,4
			6	4,8
			8	0,0
		640	4	0,0
			6	0,0
			8	0,0
	10	320	4	0,3
			6	0,0
			8	0,0
		480	4	0,0
			6	0,0
			8	0,0
640	4	0,0		
	6	0,0		
	8	0,0		
300	5	320	4	157,6
			6	206,6
			8	242,0
		480	4	32,0
			6	25,7
			8	57,2
		640	4	1,5
			6	3,4
			8	0,0
	10	320	4	77,3
			6	38,7
			8	35,6
		480	4	7,4
			6	2,4
			8	0,0
640	4	0,0		
	6	0,0		
	8	0,0		

* valor médio, C.V. ≤ 10%.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A remoção do clorpirifós foi de 100% em praticamente todas as amostras de 75 mg.L⁻¹ de pesticida contendo H₂O₂ 10% (v/v) e em qualquer combinação de potência e tempo de tratamento. Nas amostras de 300 mg.L⁻¹, valores equivalentes de remoção são alcançados utilizando potências a partir de 480 W e 8 minutos de tratamento.

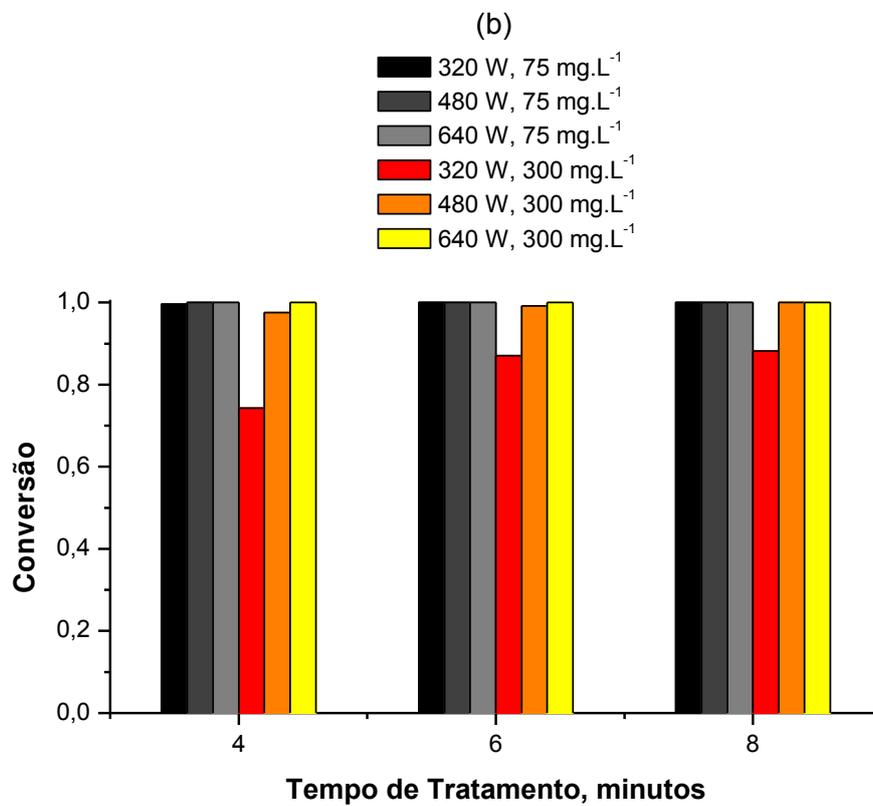
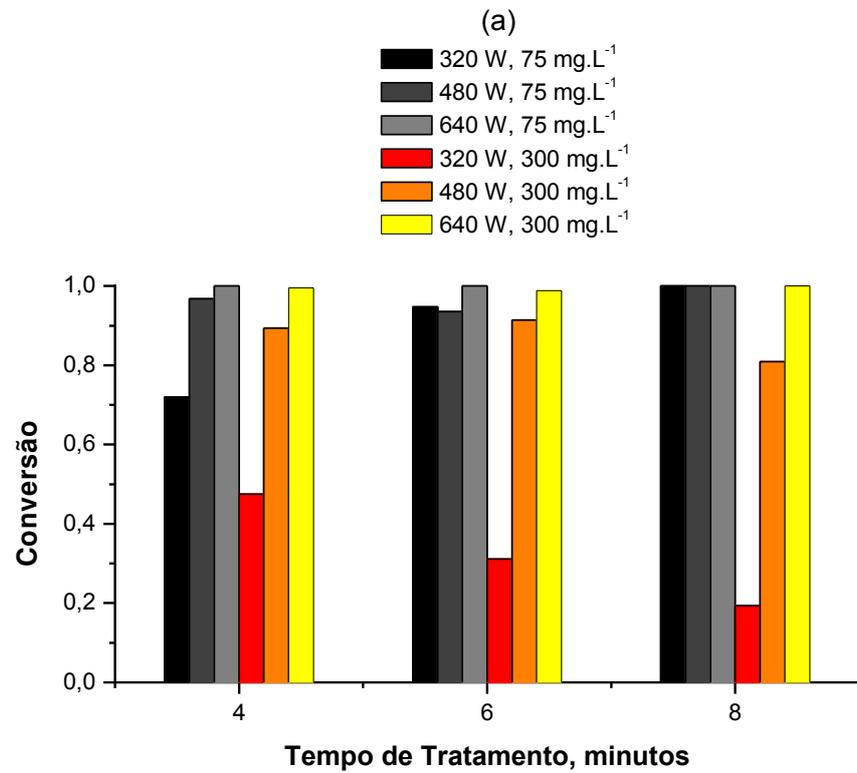
Em sistemas de POA onde a degradação de poluentes orgânicos é realizada combinando microondas, radiação UV, agentes oxidantes e TiO₂, a remoção dos poluentes é alcançada devido à maior geração de •OH e ao efeito de polarização do TiO₂ (HONG *et al.*, 2006; ZHIHUI *et al.*, 2005).

A presença de sítios Ti⁴⁺ na superfície do TiO₂ lhe confere um caráter hidrofóbico. Na presença de radiação UV, ocorre a fotorredução dos sítios Ti⁴⁺, que passam para o estado de oxidação Ti³⁺, fazendo com que a superfície do fotocatalisador seja recoberta por moléculas de água e se torne hidrofílica (SAKAI *et al.*, 1998). Isso inibe os compostos orgânicos de se ligarem aos sítios da oxidação na superfície do TiO₂. Sob a ação das microondas, o TiO₂ recupera seu caráter hidrofóbico, o que aumenta o contato entre o poluente e a superfície do catalisador (KATAOKA *et al.*, 2002; HORIKOSHI *et al.*, 2003).

No gráfico da Figura 18a, foi observado que, nas amostras contendo 75 mg.L⁻¹ de pesticida e H₂O₂ 5% (v/v), a conversão do clorpirifós aumenta com o aumento da potência aplicada e com o tempo de tratamento, atingido o valor máximo de conversão já a partir de 480W e 8 minutos de tratamento.

Por sua vez, o gráfico da Figura 18b mostra que o mesmo sistema, com H₂O₂ 10% (v/v), atinge valores de conversão bastante elevados, acima de 90%, exceto quando se utiliza potências de 320 W em amostras de 300 mg.L⁻¹. Valores iguais ou próximos de 100% de conversão foram alcançados na maioria das condições de potência de microondas e tempo de tratamento das amostras.

Figura 11 – Conversão do pesticida em função do tempo (sistema MO/UV/H₂O₂/TiO₂) usando (a) soluções de 5% e (b) 10% de H₂O₂



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 10 – Comparação dos resultados de conversão de amostras de 75 mg.L⁻¹ de pesticida, tratadas nos sistemas de POAs descontínuos

Sistema	C _{H₂O₂} (%)	Potência, W	Tempo, min.	Conversão
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	320	8	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	480	8	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	640	4	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	640	6	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	640	8	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	320	6	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	320	8	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	480	4	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	480	6	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	480	8	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	640	4	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	640	6	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	640	8	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	320	4	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	480	4	0,97
MO/H ₂ O ₂	10	640	8	0,95
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	320	6	0,95
MO/H ₂ O ₂	5	640	8	0,94
MO/H ₂ O ₂	10	640	6	0,94
MO/H ₂ O ₂	5	640	6	0,94
MO/H ₂ O ₂	10	640	4	0,94
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	480	6	0,94
MO/H ₂ O ₂	5	480	4	0,94
MO/H ₂ O ₂	5	480	8	0,94
MO/H ₂ O ₂	5	480	6	0,93
MO/H ₂ O ₂	10	480	6	0,93
MO/H ₂ O ₂	5	320	6	0,93
MO/H ₂ O ₂	5	320	8	0,93
MO/H ₂ O ₂	5	640	4	0,93
MO/H ₂ O ₂	10	480	4	0,93
MO/H ₂ O ₂	5	320	4	0,90
MO/UV	0	640	8	0,89
MO/H ₂ O ₂	10	320	6	0,88
MO/H ₂ O ₂	10	480	8	0,88
MO/H ₂ O ₂	10	320	8	0,86
MO/UV	0	640	6	0,85
MO/UV	0	480	8	0,85
MO/UV	0	640	4	0,84
MO/UV	0	480	4	0,78
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	320	4	0,72
MO/UV	0	480	6	0,65
MO/H ₂ O ₂	10	320	4	0,53
MO/UV	0	320	6	0,50
MO/UV	0	320	4	0,34
MO/UV	0	320	8	0,30
MO	0	640	8	0,18
MO	0	640	6	0,12
MO	0	640	4	0,06
MO	0	480	6	0,05
MO	0	480	8	0,01
MO	0	320	4	0,00
MO	0	320	6	0,00
MO	0	320	8	0,00
MO	0	480	4	0,00

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 11 – Comparação dos resultados de conversão de amostras de 300 mg.L⁻¹ de pesticidas tratadas nos sistemas de POAs descontínuos

Sistema	C _{H₂O₂} , (%)	Potência, W	Tempo, min.	Conversão
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	640	8	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	480	8	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	640	4	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	640	6	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	640	8	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	640	4	1,00
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	480	6	0,99
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	640	6	0,99
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	480	4	0,98
MO/UV	0	640	8	0,95
MO/H ₂ O ₂	5	640	8	0,95
MO/H ₂ O ₂	5	640	6	0,95
MO/UV	0	640	6	0,95
MO/H ₂ O ₂	10	640	8	0,94
MO/H ₂ O ₂	5	480	6	0,94
MO/UV	0	640	4	0,94
MO/UV	0	480	8	0,93
MO/H ₂ O ₂	10	640	6	0,93
MO/H ₂ O ₂	5	640	4	0,93
MO/UV	0	480	6	0,93
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	480	6	0,91
MO/UV	0	320	8	0,90
MO/H ₂ O ₂	10	640	4	0,90
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	480	4	0,89
MO/UV	0	320	6	0,88
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	320	8	0,88
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	320	6	0,87
MO/H ₂ O ₂	5	480	8	0,85
MO/H ₂ O ₂	10	480	6	0,84
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	480	8	0,81
MO/H ₂ O ₂	5	320	6	0,75
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	10	320	4	0,74
MO/H ₂ O ₂	10	480	8	0,66
MO/H ₂ O ₂	5	480	4	0,66
MO/H ₂ O ₂	10	480	4	0,64
MO/H ₂ O ₂	10	320	8	0,55
MO/H ₂ O ₂	5	320	8	0,54
MO/UV	0	480	4	0,53
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	320	4	0,47
MO/H ₂ O ₂	10	320	6	0,37
MO/H ₂ O ₂	5	320	4	0,37
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	320	6	0,31
MO/H ₂ O ₂	10	320	4	0,29
MO/UV	0	320	4	0,25
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	5	320	8	0,19
MO	0	640	8	0,12
MO	0	640	6	0,01
MO	0	320	4	0,00
MO	0	320	6	0,00
MO	0	320	8	0,00
MO	0	480	4	0,00
MO	0	480	6	0,00
MO	0	480	8	0,00
MO	0	640	4	0,00

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 10, são comparados os valores de conversão com amostras de 75 mg.L⁻¹ de clorpirifós tratadas nos quatro sistemas de POA avaliados.

Se considerarmos o maior valor de conversão de pesticida como critério de eficiência, pelos resultados apresentados na Tabela 10, o sistema utilizando POA mais eficiente para tratar amostras de clorpirifós de 75 mg.L⁻¹ é o MO/UV/H₂O₂/TiO₂, que em vários experimentos, atingiu valores de 100% de conversão. O sistema MO foi o menos eficiente entre os sistemas avaliados.

A Tabela 11, por sua vez, compara os valores de conversão com amostras de 300 mg.L⁻¹ de pesticida tratadas nos quatro sistemas de POA. Mais uma vez, o sistema MO/UV/H₂O₂/TiO₂ foi o único a atingir valores máximos de eficiência em termos de conversão do clorpirifós.

4.4. Determinação teórica do consumo de energia para os sistemas de POA assistidos por microondas

Nos experimentos de POA assistido por microondas, a quantidade da amostra a ser tratada e as condições de funcionamento do sistema são importantes para a seleção de uma combinação com menor custo operacional (REMYA e LIN, 2011).

A energia total consumida (E_t) em cada processo e a energia total consumida por unidade de massa (E_m) na remoção de poluentes são determinadas pelas equações (15) e (16), respectivamente:

$$E_t = \frac{\text{potencia aplicada} \times \text{tempo de reação}}{6000}, \text{ em kWh} \quad (15)$$

$$E_m = \frac{E_T}{(C_0 - C) \times V}, \text{ em kWh.Kg}^{-1} \quad (16)$$

Onde a potência aplicada é dada em Watts, o tempo de reação é dado em minutos, C_0 e C são, respectivamente, as concentrações inicial e final do poluente e V é o volume da amostra.

O valor do consumo de energia em cada uma das combinações de POA usada na degradação do pesticida clorpirifós é mostrado na Tabela 12, onde são computadas as condições de consumo de energia em todos os sistemas avaliados.

Os consumos mais elevados de energia foram observados em todos os experimentos do sistema MO. Em vários deles, houve desperdício de energia, visto que não foram capazes de remover nenhuma quantidade do pesticida nas amostras.

O sistema MO/UV/H₂O₂/TiO₂ foi o mais eficiente energeticamente, consumindo cerca de 0,9994 kWh de energia por Kg de pesticida em amostras de 300 mg.L⁻¹ de clorpirifós com H₂O₂ 10%, potência de microondas de 320W e 4 minutos de tratamento.

O tratamento mais eficiente com o sistema MO/UV obteve um consumo de 0,0121 kWh/Kg de poluente (300 mg.L⁻¹ de pesticida, 320 W e 6 minutos).

Para o sistema MO/H₂O₂, o experimento mais eficiente consumiu 0,0142 kWh/Kg de poluente (300 mg.L⁻¹ de pesticida, 320 W e 6 minutos).

Tabela 12 – Consumo de energia dos métodos de POAs assistidos por microondas

Sistema	C ₀ , g.L ⁻¹	C _{H₂O₂} , %	Potência, W	Tempo, min.	Massa removida, mg	E _t kWh	E _m , kWh.Kg ⁻¹
MO	75	-	320	4	0	0,0213	-
		-	320	6	0	0,0320	-
		-	320	8	0	0,0427	-
		-	480	4	0	0,0320	-
	300	-	320	4	0	0,0213	-
		-	320	6	0	0,0320	-
		-	320	8	0	0,0427	-
		-	480	4	0	0,0320	-
		-	480	6	0	0,0480	-
		-	480	8	0	0,0640	-
		-	640	4	0	0,0427	-
		-	640	8	0,04	0,0640	16,0000
	75	-	480	6	0,28	0,0640	2,2857
	75	-	480	6	0,37	0,0480	1,2973
		-	640	4	0,46	0,0427	0,9275
		-	640	6	0,87	0,0640	0,7356
		-	640	8	1,35	0,0853	0,6321
	300	-	640	8	3,58	0,0853	0,2384
MO/UV	-	-	320	8	2,25	0,0427	0,1896
	-	-	640	8	6,66	0,0853	0,1281
MO/H ₂ O ₂	75	5	640	8	7,08	0,0853	0,1205
		10	640	8	7,12	0,0853	0,1199
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	75	5	640	8	7,50	0,0853	0,1138
		10	640	8	7,50	0,0853	0,1138
MO/UV	-	-	480	8	6,38	0,0640	0,1003
MO/UV	75	-	640	6	6,40	0,0640	0,1000
		-	480	6	4,85	0,0480	0,0990

Continua

Continuação

Sistema	C ₀ , g.L ⁻¹	C _{H₂O₂} , %	Potência, W	Tempo, min.	Massa removida, mg	E _t kWh	E _m , kWh.Kg ⁻¹		
MO/H ₂ O ₂	75	10	480	8	6,57	0,0640	0,0974		
		5	480	8	7,02	0,0640	0,0912		
		5	640	6	7,04	0,0640	0,0909		
		10	640	6	7,06	0,0640	0,0907		
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	75	5	480	8	7,50	0,0640	0,0853		
		5	640	6	7,50	0,0640	0,0853		
		10	480	8	7,50	0,0640	0,0853		
		10	640	6	7,50	0,0640	0,0853		
MO/UV	75	-	320	6	3,76	0,0320	0,0851		
		-	320	4	2,56	0,0213	0,0833		
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	300	5	320	8	5,80	0,0427	0,0736		
MO/H ₂ O ₂	75	5	480	6	7,00	0,048	0,0686		
		10	480	6	7,00	0,048	0,0686		
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	75	5	480	6	7,02	0,048	0,0684		
MO/UV	75	-	640	4	6,30	0,0427	0,0677		
MO/H ₂ O ₂	75	10	320	8	6,46	0,0427	0,0660		
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	75	10	480	6	7,50	0,0480	0,0640		
			640	4	6,97	0,0427	0,0612		
			320	8	6,98	0,0427	0,0611		
MO/H ₂ O ₂	75	10	640	4	7,03	0,0427	0,0607		
			320	8	7,50	0,0427	0,0569		
			640	4	7,50	0,0427	0,0569		
			320	8	7,50	0,0427	0,0569		
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	75	10	640	4	7,50	0,0427	0,0569		
			480	4	5,83	0,0320	0,0549		
			320	4	4,01	0,0213	0,0532		
			320	6	6,59	0,0320	0,0486		
			480	4	6,95	0,0320	0,0460		
MO/H ₂ O ₂	75	10	480	4	6,98	0,0320	0,0458		
			320	6	6,98	0,0320	0,0458		
			480	4	7,02	0,0320	0,0456		
			320	6	7,10	0,0320	0,0451		
			480	4	7,26	0,0320	0,0441		
			320	6	7,50	0,0320	0,0427		
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	75	10	480	4	7,50	0,0320	0,0427		
			480	4	7,50	0,0320	0,0427		
			320	6	7,50	0,0320	0,0427		
			480	4	7,50	0,0320	0,0427		
			320	4	5,40	0,0213	0,0395		
			300	5	320	6	9,34	0,0320	0,0343
			300	10	480	8	19,75	0,0640	0,0324
MO/H ₂ O ₂	75	5	320	4	6,78	0,0213	0,0315		
			640	8	28,31	0,0853	0,0301		
			640	8	28,42	0,0853	0,0300		
			640	8	28,50	0,0853	0,0299		
MO/UV	300	-	640	8	28,50	0,0853	0,0299		
MO/H ₂ O ₂	300	10	320	6	11,13	0,032	0,0288		
			320	4	7,47	0,0213	0,0286		
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	300	5	640	8	30,00	0,0853	0,0284		
			640	8	30,00	0,0853	0,0284		
			640	8	30,00	0,0853	0,0284		
MO/UV	300	-	320	4	7,56	0,0213	0,0282		
MO/H ₂ O ₂	300	5	320	8	16,11	0,0427	0,0265		
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	300	5	480	8	24,28	0,0640	0,0264		
			320	8	16,63	0,0427	0,0257		
			480	8	25,55	0,0640	0,0250		
MO/H ₂ O ₂	300	10	320	4	8,76	0,0213	0,0244		
			480	8	28,04	0,0640	0,0228		
			640	6	28,02	0,0640	0,0228		
MO/UV	300	-	640	6	28,38	0,0640	0,0226		

Continua

Conclusão

Sistema	C ₀ , g.L ⁻¹	C _{H₂O₂} , %	Potência, W	Tempo, min.	Massa removida, mg	E _t kWh	E _m , kWh.Kg ⁻¹
MO/H ₂ O ₂	300	5	640	6	28,38	0,0640	0,0226
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	300	5	640	6	29,66	0,0640	0,0216
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	300	10	480	8	30,00	0,0640	0,0213
		10	640	6	30,00	0,0640	0,0213
MO/UV	300	-	480	4	15,89	0,0320	0,0201
MO/H ₂ O ₂	300	5	320	4	11,09	0,0213	0,0192
		10	480	6	25,18	0,0480	0,0191
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	300	5	480	6	27,43	0,0480	0,0175
MO/UV	300	-	480	6	27,90	0,0480	0,0172
		5	480	6	28,16	0,0480	0,0170
		10	480	4	19,07	0,0320	0,0168
MO/H ₂ O ₂	300	5	480	4	19,65	0,0320	0,0163
		10	320	8	26,44	0,0427	0,0161
		10	480	6	29,76	0,0480	0,0161
MO/H ₂ O ₂	300	10	640	4	27,05	0,0427	0,0158
MO/UV	300	-	320	8	27,09	0,0427	0,0157
MO/H ₂ O ₂	300	5	640	4	27,97	0,0427	0,0153
MO/UV	300	-	640	4	28,15	0,0427	0,0152
		5	320	4	14,24	0,0213	0,0150
		5	640	4	29,85	0,0427	0,0143
MO/H ₂ O ₂	300	5	320	6	22,47	0,0320	0,0142
		10	640	4	30,00	0,0427	0,0142
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	300	10	320	6	26,13	0,0320	0,0122
		10	320	6	26,52	0,0320	0,0121
MO/UV	300	-	320	6	26,52	0,0320	0,0121
		5	480	4	26,80	0,0320	0,0119
		10	480	4	29,26	0,0320	0,0109
MO/UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂	300	10	480	4	29,26	0,0320	0,0109
		10	320	4	22,27	0,0213	0,0096

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.5 Planejamento composto central da remoção dos pesticidas clorpirifós e picloram em sistema utilizando POA descontínuo

O planejamento de experimentos é um método estatístico baseado em padrões específicos de experimentos de laboratório que geram dados detalhados para compreender, explorar e otimizar processos. Nesse contexto, os processos oxidativos avançados podem ser explorados através desta abordagem, o que aumenta o valor do estudo experimental (Grčić *et al.*, 2009).

Desde que sistema MO/UV/H₂O₂/TiO₂ foi o mais eficiente na remoção de pesticida em processos de batelada, então com o intuito de otimizar este sistema, o qual possui um número considerável de fatores a serem avaliados, utilizou-se a metodologia estatística de planejamento composto central para projetar um conjunto limitado de experimentos representativos na remoção dos pesticidas clorpirifós e picloram. Este tipo de planejamento experimental permite avaliar de forma

simultânea o efeito de um grande número de variáveis, a partir de um número reduzido de ensaios experimentais, se comparado à processos experimentais convencionais (PERALTA-ZAMORA *et al.*, 2005 *apud* CUNICO *et al.*, 2008).

Neste estudo foram avaliados os efeitos de 5 fatores (variáveis) sobre a resposta esperada (concentração final do pesticida) em cada experimento. As variáveis escolhidas foram a concentração inicial de pesticida, concentração de agente oxidante, o pH do meio, a potência de microondas e o tempo de tratamento. Os efeitos dessas variáveis sobre a resposta foram estudados em cinco níveis, ou valores que cada variável assume dentro de uma faixa de trabalho pré-determinada e sempre com uma variação constante entre níveis de uma mesma variável.

A Tabela 13 apresenta os dados das variáveis usadas no planejamento, bem como seus níveis e a variação entre eles.

Tabela 13 – Dados das variáveis do planejamento composto central da remoção de pesticidas em sistema MO/UV/H₂O₂/TiO₂ descontínuo.

Código	Variável	Níveis	Variação
<i>pH</i>	pH	2,0 a 12,0	2,5
<i>[pest]</i>	Concentração de pesticida	50 a 250 mg.L ⁻¹	50 mg.L ⁻¹
<i>[H₂O₂]</i>	Concentração de H ₂ O ₂	5 a 15%	5%
<i>MO</i>	Potência de microondas	240 a 560 W	80W
<i>t</i>	Tempo	3 a 7 min.	1 min.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O planejamento composto central, realizado através do programa estatístico Minitab v.16.1.1, gerou um total de 43 experimentos (Tabela 14). Os experimentos de 1 a 32 representam a parte cúbica do planejamento, os experimentos 33 a 42 representam a parte axial e o experimento 43, o ponto central. Com exceção do ponto central, o qual foi realizado com quatro repetições, todos os demais experimentos foram realizados em duplicata.

Tabela 14 – Planejamento composto central da remoção de pesticidas em sistema MO/UV/H₂O₂/TiO₂ descontínuo

Experimento	pH	[pest]	[H ₂ O ₂]	MO	t	
1	4,5	100	7,5	320	4	Parte Cúbica
2	9,5	100	7,5	320	4	
3	4,5	200	7,5	320	4	
4	9,5	200	7,5	320	4	
5	4,5	100	12,5	320	4	
6	9,5	100	12,5	320	4	
7	4,5	200	12,5	320	4	
8	9,5	200	12,5	320	4	
9	4,5	100	7,5	480	4	
10	9,5	100	7,5	480	4	
11	4,5	200	7,5	480	4	
12	9,5	200	7,5	480	4	
13	4,5	100	12,5	480	4	
14	9,5	100	12,5	480	4	
15	4,5	200	12,5	480	4	
16	9,5	200	12,5	480	4	
17	4,5	100	7,5	320	6	
18	9,5	100	7,5	320	6	
19	4,5	200	7,5	320	6	
20	9,5	200	7,5	320	6	
21	4,5	100	12,5	320	6	
22	9,5	100	12,5	320	6	
23	4,5	200	12,5	320	6	
24	9,5	200	12,5	320	6	
25	4,5	100	7,5	480	6	
26	9,5	100	7,5	480	6	
27	4,5	200	7,5	480	6	
28	9,5	200	7,5	480	6	
29	4,5	100	12,5	480	6	
30	9,5	100	12,5	480	6	
31	4,5	200	12,5	480	6	
32	9,5	200	12,5	480	6	
33	2,0	150	10	400	5	Parte Axial
34	12,0	150	10	400	5	
35	7,0	50	10	400	5	
36	7,0	250	10	400	5	
37	7,0	150	5	400	5	
38	7,0	150	15	400	5	
39	7,0	150	10	240	5	
40	7,0	150	10	560	5	
41	7,0	150	10	400	3	
42	7,0	150	10	400	7	
43	7,0	150	10	400	5	Ponto Central

Fonte: Elaborada pelo autor.

4.5.1 Otimização da remoção do pesticida clorpirifós em sistema utilizando POA descontínuo

A parte cúbica do planejamento composto central (Tabela 14) representa um bloco de experimentos de planejamento composto central completo 2^5 . Entretanto, para o tratamento das amostras de clorpirifós, foi utilizada a fração meia da parte cúbica, que então passou a representar um planejamento composto central fracionado 2^{5-1} . Dessa forma, apenas 16 dos 32 experimentos inicialmente planejados para a parte cúbica foram realizados. Os dados destes experimentos, mais os dados do experimento do ponto central, são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Dados da parte cúbica (fatorial fracionário 2^{5-1}) com ponto central do planejamento composto central da remoção de clorpirifós em sistema MO/UV/H₂O₂/TiO₂ descontínuo

Experimento	Variáveis					Resposta
	pH	[pest], mg.L ⁻¹	[H ₂ O ₂], %	MO, W	T, min.	[pest] _{fin} , mg.L ⁻¹ *
1	4,5	100,0032	7,5	320	6	1,158
2	9,5	100,0032	7,5	320	4	0,582
3	4,5	200,0123	7,5	320	4	2,421
4	9,5	200,0123	7,5	320	6	0,177
5	4,5	100,0032	12,5	320	4	1,301
6	9,5	100,0032	12,5	320	6	34,733
7	4,5	200,0123	12,5	320	6	1,142
8	9,5	200,0123	12,5	320	4	0,000
9	4,5	100,0032	7,5	480	4	4,846
10	9,5	100,0032	7,5	480	6	4,984
11	4,5	200,0123	7,5	480	6	0,764
12	9,5	200,0123	7,5	480	4	0,000
13	4,5	100,0032	12,5	480	6	0,508
14	9,5	100,0032	12,5	480	4	7,291
15	4,5	200,0123	12,5	480	4	1,383
16	9,5	200,0123	12,5	480	6	9,969
17	7,0	150,1337	10,0	400	5	28,990

*Valor Médio, C.V. ≤ 10%.

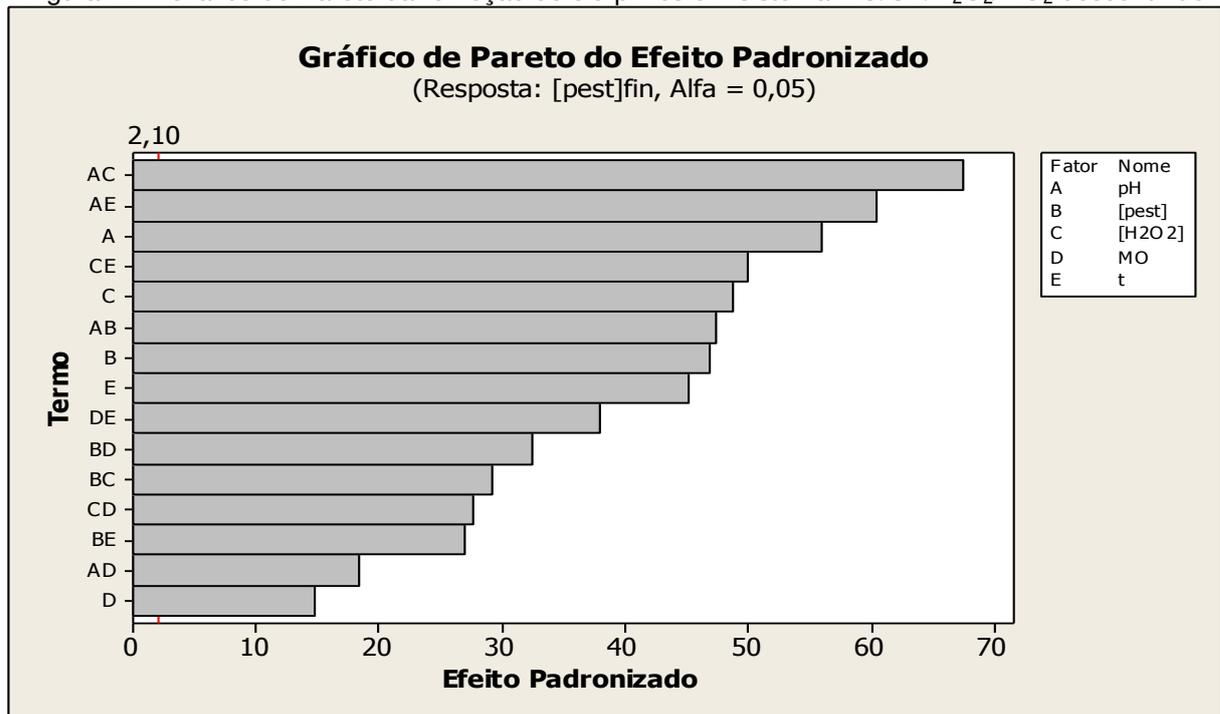
Fonte: Elaborada pelo autor.

Pelo gráfico de Pareto (Figura 19), podemos observar quais variáveis apresentaram influência na resposta (concentração final do pesticida, [pest]_{fin}) no nível de significância de 95% (alfa = 0,05). Todas as variáveis estudadas mostraram significância estatística no processo de degradação do clorpirifós, ou seja, é muito pouco provável que os valores da resposta tenham ocorrido ao acaso. A variável

que apresentou maior significância estatística na degradação do pesticida foi o pH seguida da concentração de H_2O_2 .

Ainda pelo gráfico de Pareto, observa-se que todos os efeitos de interação de duas variáveis apresentaram significância, sendo mais significantes os efeitos de interação entre as variáveis pH e $[H_2O_2]$ e entre pH e t .

Figura 12 – Gráfico de Pareto da remoção de clorpirifós em sistema MO/UV/ H_2O_2 /TiO₂ descontínuo



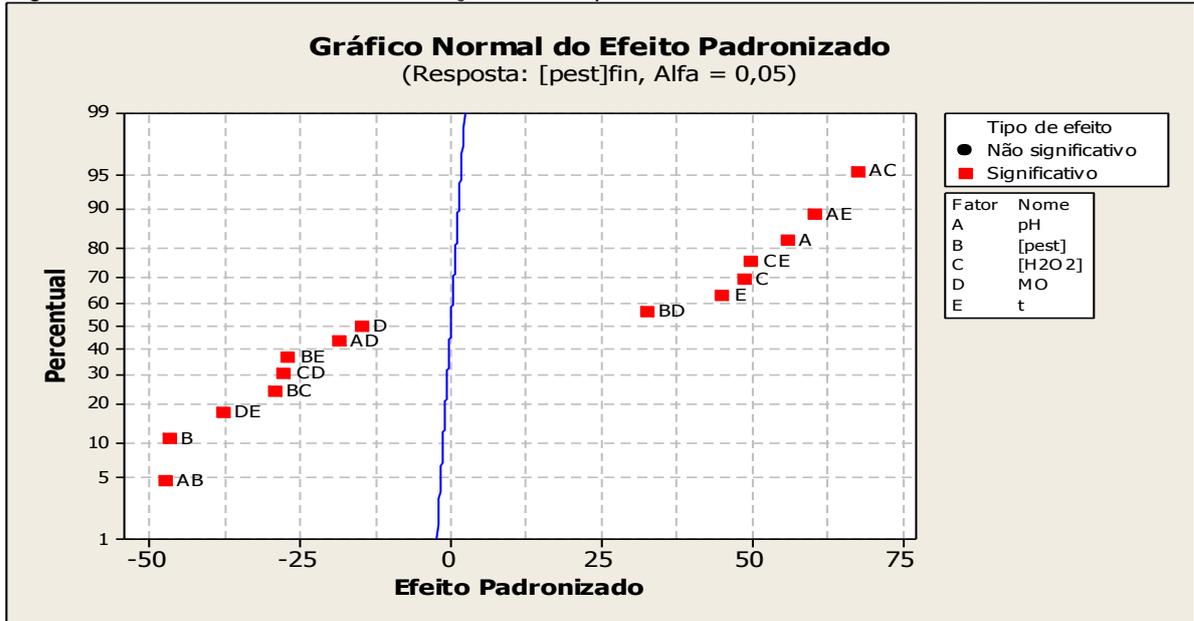
Fonte: Elaborada pelo autor.

Isto justifica a utilização do planejamento composto central no lugar da abordagem tradicional univariada de otimização de experimentos, que se utiliza de procedimentos que avaliam o efeito de uma variável por vez, acarretando gasto de tempo, materiais e não avalia as interações entre as variáveis que afetam o processo em estudo (CUNICO *et al.*, 2008).

O gráfico normal (Figura 20) nos mostra como as variáveis afetam a resposta. À direita da reta traçada estão as variáveis ou efeitos de interação entre duas variáveis que afetam positivamente a resposta e à esquerda estão as variáveis ou efeito de interação que afetam negativamente a resposta. Quanto mais afastado está o ponto em relação à reta traçada, mais influente é a variável na resposta obtida pelo processo. As variáveis pH , $[H_2O_2]$ e t bem como os efeitos de interação $pH*[H_2O_2]$, $pH*t$, $[H_2O_2]*t$ e $[pest]*MO$ apresentaram efeito positivo na resposta, ou

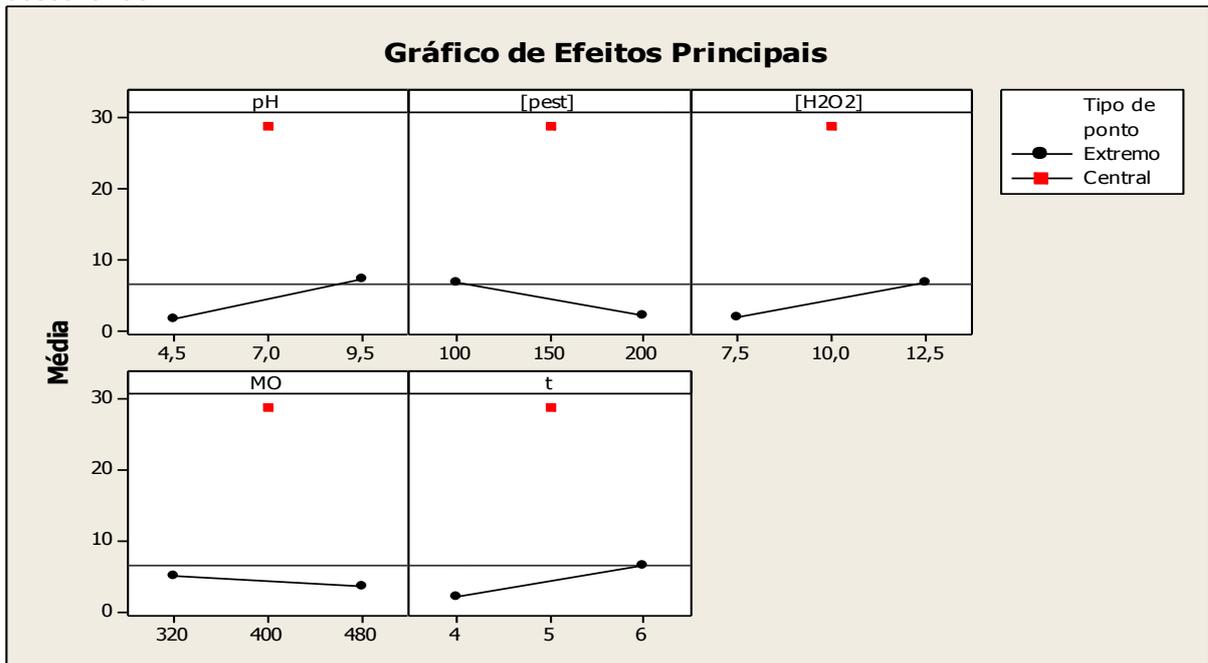
seja, um aumento nestas variáveis provoca um aumento no valor da concentração residual do pesticida. Ao passo que as variáveis $[pest]$ e MO e os efeitos de interação $pH^*[pest]$, MO^*t , $[pest]^*[H_2O_2]$, $[H_2O_2]^*MO$, $[pest]^*t$ e pH^*MO apresentaram um efeito negativo, ou seja, um aumento nestas variáveis provoca uma redução no valor da concentração residual do pesticida.

Figura 13 – Gráfico normal da remoção de clorpirifós em sistema $MO/UV/H_2O_2/TiO_2$ descontínuo



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 14 – Gráfico de efeitos principais da remoção de clorpirifós em sistema $MO/UV/H_2O_2/TiO_2$ descontínuo

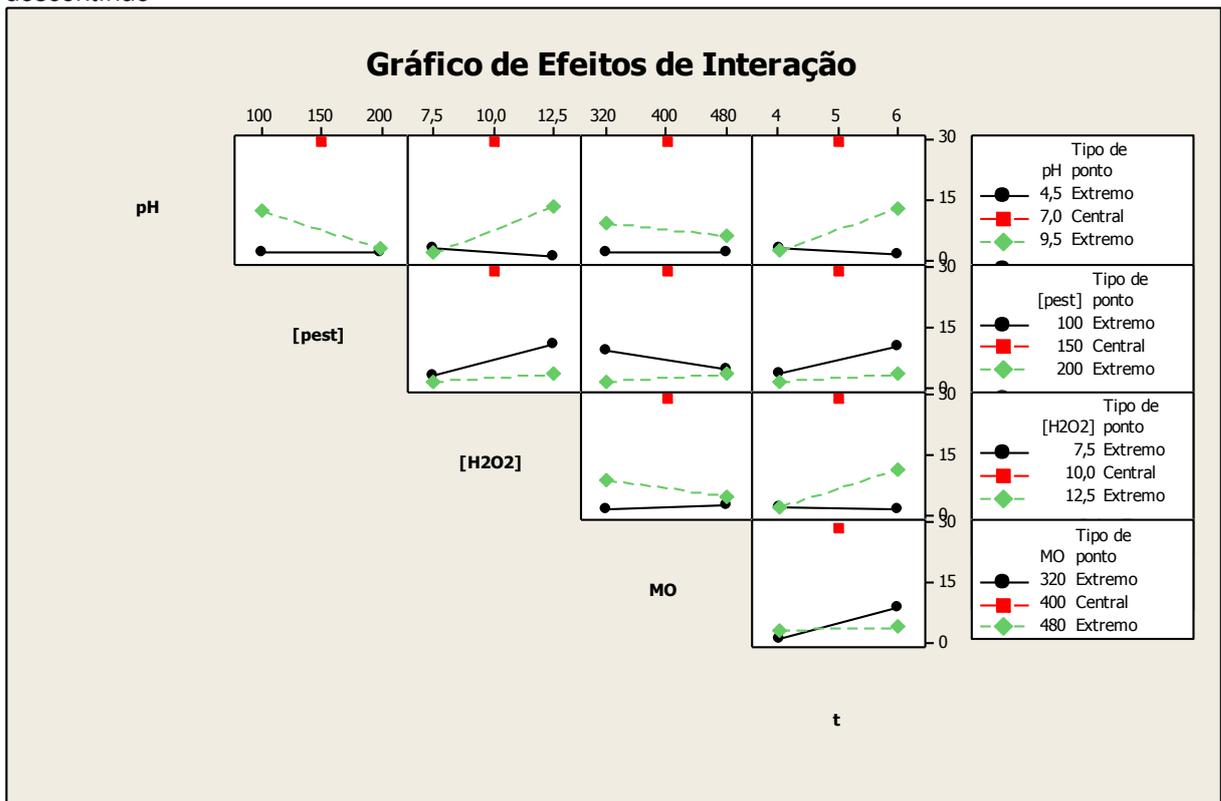


Fonte: Elaborada pelo autor.

O gráfico de efeitos principais (Figura 21) mostra como as variações nos níveis das variáveis afetaram o valor da resposta. Assim como foi visto no gráfico normal, as variáveis pH , $[H_2O_2]$ e t afetam positivamente a resposta, enquanto $[pest]$ e MO afetam negativamente.

O gráfico de efeitos de interação (Figura 22) mostra a forte correlação das variáveis no sistema. Em cada painel, quanto maior a diferença de inclinação entre as duas retas, maior a interação entre as variáveis. Em alguns casos observa-se até mudança no sentido de inclinação, como no caso do efeito de interação $[pest]^*MO$, por exemplo.

Figura 15 – Gráfico de efeitos de interação da remoção de clorpirifós em sistema $MO/UV/H_2O_2/TiO_2$ descontínuo



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para se obter um entendimento mais profundo do comportamento do sistema $MO/UV/H_2O_2/TiO_2$ na remoção do clorpirifós, também foram realizados os experimentos da parte axial do planejamento composto central (Tabela 16).

Tabela 16 – Dados da parte axial do planejamento composto central da remoção de clorpirifós em sistema MO/UV/H₂O₂/TiO₂ descontínuo

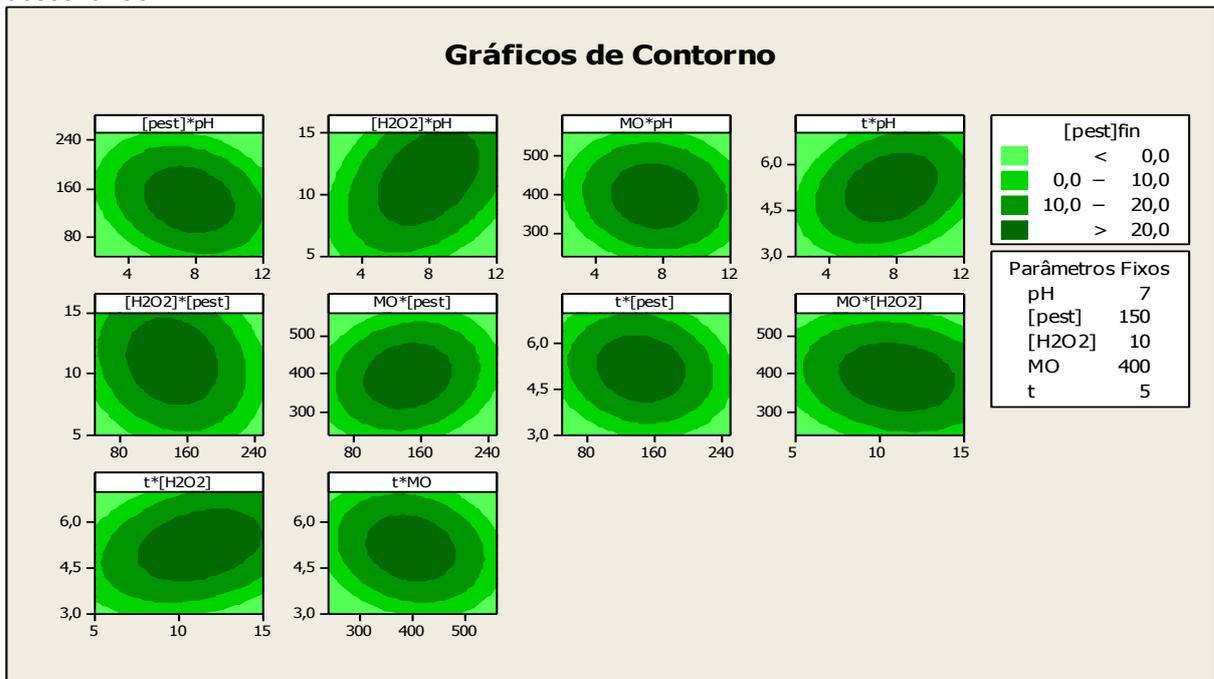
Experimento	Variáveis					Resposta
	pH	[pest], mg.L ⁻¹	[H ₂ O ₂], %	MO, W	t, min.	[pest] _{fin} , mg.L ⁻¹ *
18	2,0	150,1337	10	400	5	0,313
19	12,0	150,1337	10	400	5	0,851
20	7,0	49,3019	10	400	5	0,000
21		250,1098	10	400	5	1,013
22		150,1337	5	400	5	4,292
23		150,1337	15	400	5	13,863
24		150,1337	10	240	5	0,810
25		150,1337	10	560	5	0,976
26		150,1337	10	400	3	0,479
27		150,1337	10	400	7	2,180

* Valor Médio, C.V. ≤ 10%.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com a adição desses experimentos, foi possível gerar gráficos de contorno para visualizar o comportamento do sistema nas várias combinações de níveis das variáveis (Figura 23). Cada gráfico de contorno mostra faixas de concentração residual de pesticida, [pest]_{fin} ao variar dois parâmetros ao mesmo tempo em que se mantêm fixos os demais parâmetros no nível central.

Figura 16 – Gráficos de contorno da remoção de clorpirifós em sistema MO/UV/H₂O₂/TiO₂ descontínuo



Fonte: Elaborada pelo autor.

Da análise conjunta de todos os gráficos de contorno gerados pelo planejamento composto central, é possível se estimar quais são as regiões mais favoráveis para que o sistema funcione com maior eficiência, ou seja, as regiões onde o valor da resposta é mínimo.

As maiores concentrações de pesticida aparecem em torno do ponto central (região de cor esverdeada mais intensa). Os valores extremos de todas as variáveis (regiões de cor esverdeada mais clara) se mostraram mais eficientes para a remoção do clorpirifós, chegando a atingir níveis onde a concentração do pesticida encontra-se abaixo do limite de detecção ($0,2 \text{ mg.L}^{-1}$) do método de análise empregado (HPLC).

Assim, a interpretação dos dados encontrados nos gráficos, revela que, mantendo-se constante a quantidade de fotocatalisador (1 pastilha sinterizada de TiO_2 de 0,18g), a quantidade de lâmpadas UV sem eletrodos (1 lâmpada de 200 mm x 1 mm d.i.) e o volume da amostra usada em sistema de batelada (10 mL), a remoção do pesticida clorpirifós é praticamente total (100%) nos seguintes parâmetros otimizados:

- $pH = 2,0$ ou $12,0$;
- $[pest] = 250 \text{ mg.L}^{-1}$;
- $[H_2O_2] = 5\%$;
- $MO = 240 \text{ Watts}$;
- $t = 3 \text{ minutos}$.

Para verificar a otimização desses parâmetros, foram realizados experimentos confirmatórios nessas condições ótimas, obtendo-se valores de percentual de conversão de 100%. Esses resultados mostram que a remoção completa do clorpirifós pode ser atingida utilizando-se curtos tempos de tratamento, baixas potências de microondas e baixas concentrações de H_2O_2 se forem utilizados valores de pH próximos de 2,0 ou próximos de 12,0.

4.5.2 Otimização da remoção do pesticida picloram em sistema utilizando POA descontínuo.

Para estudar os efeitos das cinco variáveis monitoradas na remoção do pesticida picloram em solução aquosa, foi utilizada toda a parte cúbica (fatorial 2⁵) do planejamento composto central.

Os 32 experimentos da parte cúbica, mais o experimento do ponto central, são apresentados na Tabela 17. Todos os experimentos foram executados em duplicata, com exceção do ponto central, no qual foram feitas quatro repetições.

Tabela 17 – Dados da parte cúbica (fatorial 2⁵) com ponto central do planejamento composto central da remoção de picloram em sistema MO/UV/H₂O₂/TiO₂ descontínuo

Experimento	Dados das variáveis					Resposta
	pH	[pest], mg.L ⁻¹	[H ₂ O ₂], %	MO, W	t, min.	[pest] _{fin} , mg.L ⁻¹ *
1	4,5	97,1933	7,5	320	4	78,899
2	9,5	97,1933	7,5	320	4	50,335
3	4,5	194,0131	7,5	320	4	156,160
4	9,5	194,0131	7,5	320	4	45,229
5	4,5	97,1933	12,5	320	4	79,800
6	9,5	97,1933	12,5	320	4	57,668
7	4,5	194,0131	12,5	320	4	31,315
8	9,5	194,0131	12,5	320	4	71,601
9	4,5	97,1933	7,5	480	4	45,690
10	9,5	97,1933	7,5	480	4	43,938
11	4,5	194,0131	7,5	480	4	178,467
12	9,5	194,0131	7,5	480	4	42,475
13	4,5	97,1933	12,5	480	4	4,452
14	9,5	97,1933	12,5	480	4	52,479
15	4,5	194,0131	12,5	480	4	34,969
16	9,5	194,0131	12,5	480	4	78,224
17	4,5	97,1933	7,5	320	6	58,313
18	9,5	97,1933	7,5	320	6	37,679
19	4,5	194,0131	7,5	320	6	191,131
20	9,5	194,0131	7,5	320	6	39,437
21	4,5	97,1933	12,5	320	6	44,864
22	9,5	97,1933	12,5	320	6	51,569
23	4,5	194,0131	12,5	320	6	177,913
24	9,5	194,0131	12,5	320	6	74,115
25	4,5	97,1933	7,5	480	6	70,027
26	9,5	97,1933	7,5	480	6	42,927
27	4,5	194,0131	7,5	480	6	161,305
28	9,5	194,0131	7,5	480	6	29,046
29	4,5	97,1933	12,5	480	6	41,937
30	9,5	97,1933	12,5	480	6	51,231
31	4,5	194,0131	12,5	480	6	65,500
32	9,5	194,0131	12,5	480	6	61,946
33	7,0	145,2308	10,0	400	5	136,617

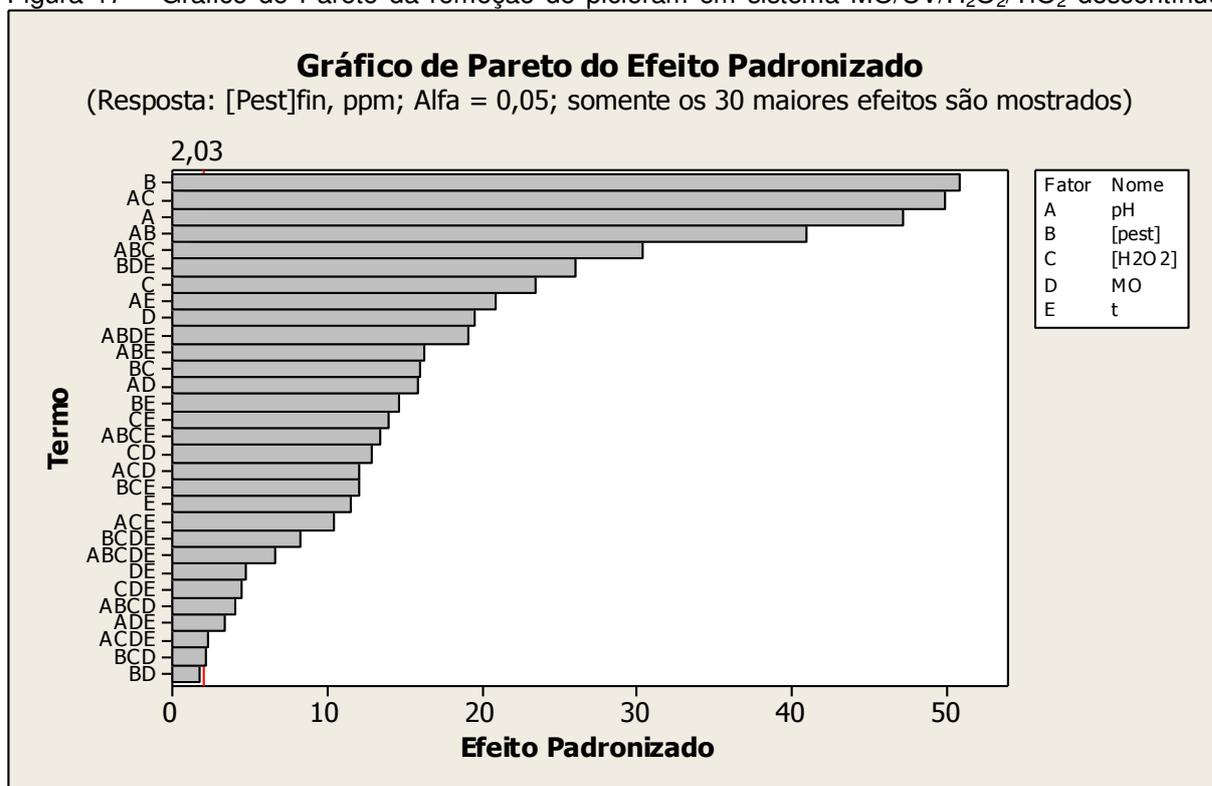
* Valor Médio, C.V. ≤ 10%.

Fonte: Elaborada pelo autor.

No gráfico de Pareto (Figura 24) todas as variáveis estudadas foram significativas ao nível de significância de 95% ($\alpha = 0,05$) no processo de remoção do picloram, ou seja, todas as variáveis participaram do resultado final da resposta.

A variável mais influente foi a concentração inicial do pesticida, $[pest]$ seguida da variável pH. Observa-se também que a maior parte dos efeitos de interação também apresentou significância, sendo os mais significantes os efeitos de interação entre as variáveis pH e $[H_2O_2]$ e entre as variáveis pH e $[pest]$. Os efeitos de interação de três, quatro e até cinco variáveis também apresentaram significância.

Figura 17 – Gráfico de Pareto da remoção de picloram em sistema MO/UV/ H_2O_2 /TiO₂ descontinuo



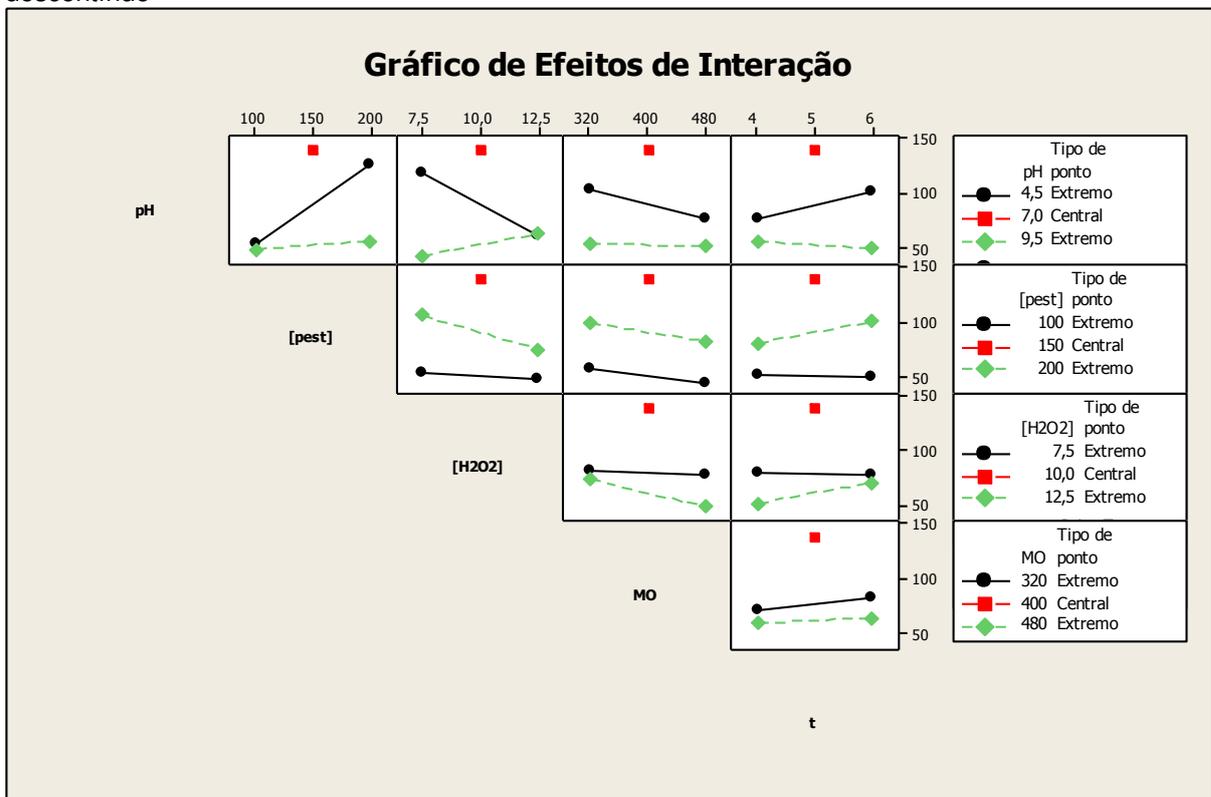
Fonte: Elaborada pelo autor.

O gráfico normal (Figura 25) mostra como a variável $[pest]$ e t e os efeitos de interação $pH * [H_2O_2]$ e $pH * [pest] * [H_2O_2]$ foram os que mais apresentaram efeito positivo (um aumento nessas variáveis provoca um aumento na resposta), enquanto as variáveis pH , $[H_2O_2]$ e MO e os efeitos de interação $pH * [pest]$ e $[pest] * MO * t$ foram os que mais apresentaram efeito negativo (um aumento nessas variáveis provoca uma redução na resposta).

Os efeitos principais, conforme mostrado pelo gráfico normal (Figura 26), revelam que as variáveis $[pest]$ e t afetaram positivamente a resposta, enquanto pH , $[H_2O_2]$ e MO afetam negativamente. Em todos os casos, os níveis extremos de cada variável os valores de concentração residual do pesticida encontram-se entre 50 mg.L^{-1} e 100 mg.L^{-1} e, em alguns casos, foram atingindo valores bem inferiores a estes. Observa-se também que no ponto central, os níveis de concentração residual de pesticida estão pouco abaixo de 150 mg.L^{-1} , isso significa que neste ponto a remoção não foi eficiente.

No gráfico de efeitos de interação (Figura 27), que mostra a correlação das variáveis no sistema, os níveis extremos de cada variável apresentaram valores mais baixos de concentração residual de pesticida em relação ao ponto central. A diferença de inclinação entre as duas retas no caso do efeito de interação $pH^* [pest]$ foi tão intensa que houve uma mudança no sentido de inclinação, mostrando o quanto foi forte a interação entre estas variáveis.

Figura 20 – Gráfico de efeitos de interação da remoção de picloram em sistema $MO/UV/H_2O_2/TiO_2$ descontinuo



Fonte: Elaborada pelo autor.

Por não se encaixarem no modelo utilizado, as respostas obtidas a partir dos experimentos do bloco axial não foram apresentadas. Assim sendo, não foi possível gerar gráficos de contorno para o planejamento composto central de remoção de picloram.

Entretanto, a partir da interpretação das respostas encontradas nos experimentos e dos efeitos das variáveis e da interação dos fatores apresentados nos gráficos, são propostos os seguintes parâmetros de otimização para a remoção de picloram no sistema MO/UV/H₂O₂/TiO₂.

- $pH = 9,5$;
- $[pest] = \sim 100 \text{ mg.L}^{-1}$;
- $[H_2O_2] = 12,5\%$;
- $MO = 480 \text{ Watts}$;
- $t = 4 \text{ minutos}$.

4.6 Estudo da remoção do pesticida clorpirifós em sistema utilizando POA contínuo

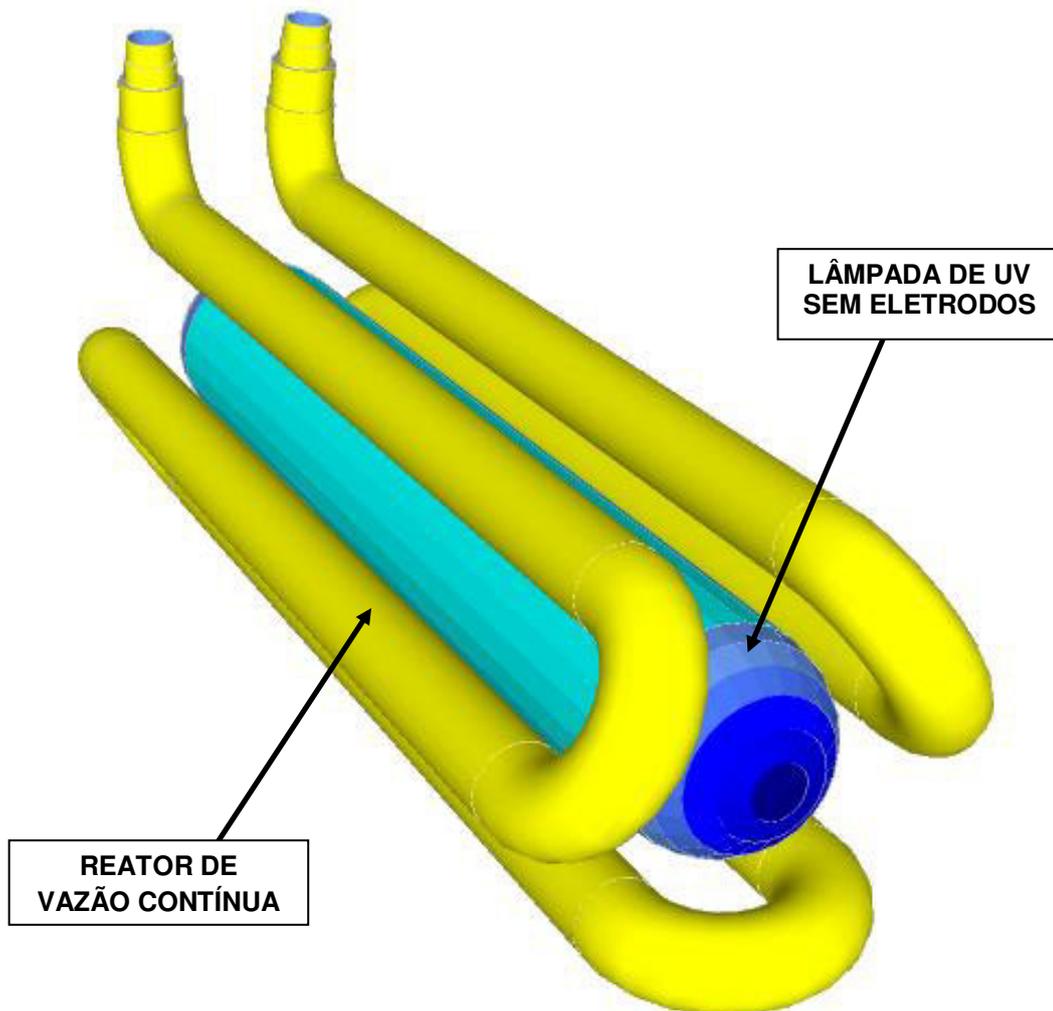
Neste trabalho, foi projetado e construído um reator de vazão contínua com um design até então original em estudos de POA (Figura 28).

Este tipo de reator foi confeccionado com um tubo de vidro de 5,0 mm de diâmetro interno, 1,0 mm de espessura de parede e aproximadamente 1,5 m de comprimento que foi aquecido e moldado de forma que pudesse tanto envolver a lâmpada de UV sem eletrodos quanto ocupar um espaço compacto no interior do forno de microondas. Novamente, o vidro borossilicato foi o material escolhido para a construção desse reator tubular por ser um material de custo acessível, facilmente encontrado no comércio e capaz de suportar o ambiente no interior do forno de microondas.

Uma vez que não foi possível aproveitar as pastilhas sinterizadas de TiO₂ dentro do reator contínuo, seu interior foi revestido com uma fina camada de TiO₂. Em primeiro lugar, o interior do reator foi tratado com uma solução 10% de ácido nítrico. Depois de lavado com água destilada, o reator foi preenchido com uma suspensão ácida de TiO₂ durante 3 minutos. Em seguida, o excesso de suspensão

foi removido e o reator foi aquecido a aproximadamente 400 °C em forno mufla até a eliminação da água, fixando o TiO_2 na superfície interna do reator. Pela diferença de massa do reator antes e depois desse processo, verificou-se que a massa do filme de TiO_2 fixado no interior do reator foi de aproximadamente 0,02g.

Figura 21 – Reator de vazão contínua para experimentos de POA assistido por microondas

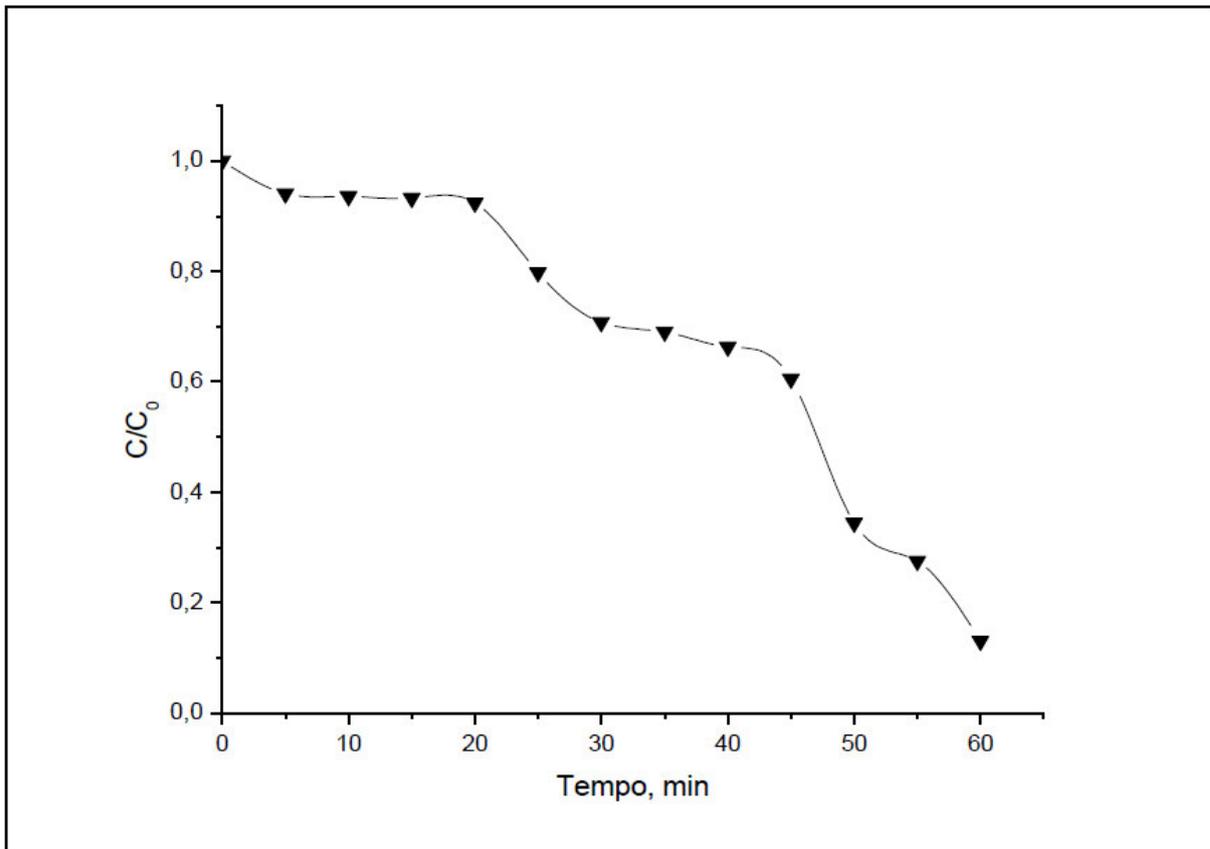


Fonte: Elaborada pelo autor.

Por também serem feitas de um material capaz de suportar as condições operacionais no interior do forno de microondas, mangueiras semi-rígidas de teflon (6 mm d.i.) foram usadas para conectar o reator às mangueiras flexíveis de polipropileno ligadas a bomba peristáltica na parte externa do sistema.

O gráfico da Figura 29 mostra a variação da relação entre as concentrações final, C , e inicial, C_0 , do pesticida clorpirifós em função do tempo de tratamento.

Figura 22 – Relação entre a concentração final e a concentração inicial do pesticida clorpirifós em função do tempo de tratamento no sistema utilizando POA MO/UV/H₂O₂/TiO₂ contínuo



Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma redução de aproximadamente 5% na concentração do pesticida ocorreu após 5 minutos de reação, condição que se manteve até 20 minutos de reação. Após esse período, a concentração do pesticida passou a decrescer continuamente, mas não de forma linear. Cerca de 40% do pesticida foram degradados após 45 minutos. Ao final de 1 hora de tratamento, foi alcançado um percentual de remoção de clorpirifós de 87% do pesticida através do sistema utilizando POA contínuo assistido por microondas nas condições avaliadas.

Para esse sistema, as medidas da intensidade de radiação produzida pela lâmpada UV sem descarga com potência de microondas de 240 W foram realizadas

com um radiômetro da marca Laser Precision, modelo Rk-5100. A intensidade média de radiação UV produzida foi de $0,730 \text{ mW.cm}^{-2}$.

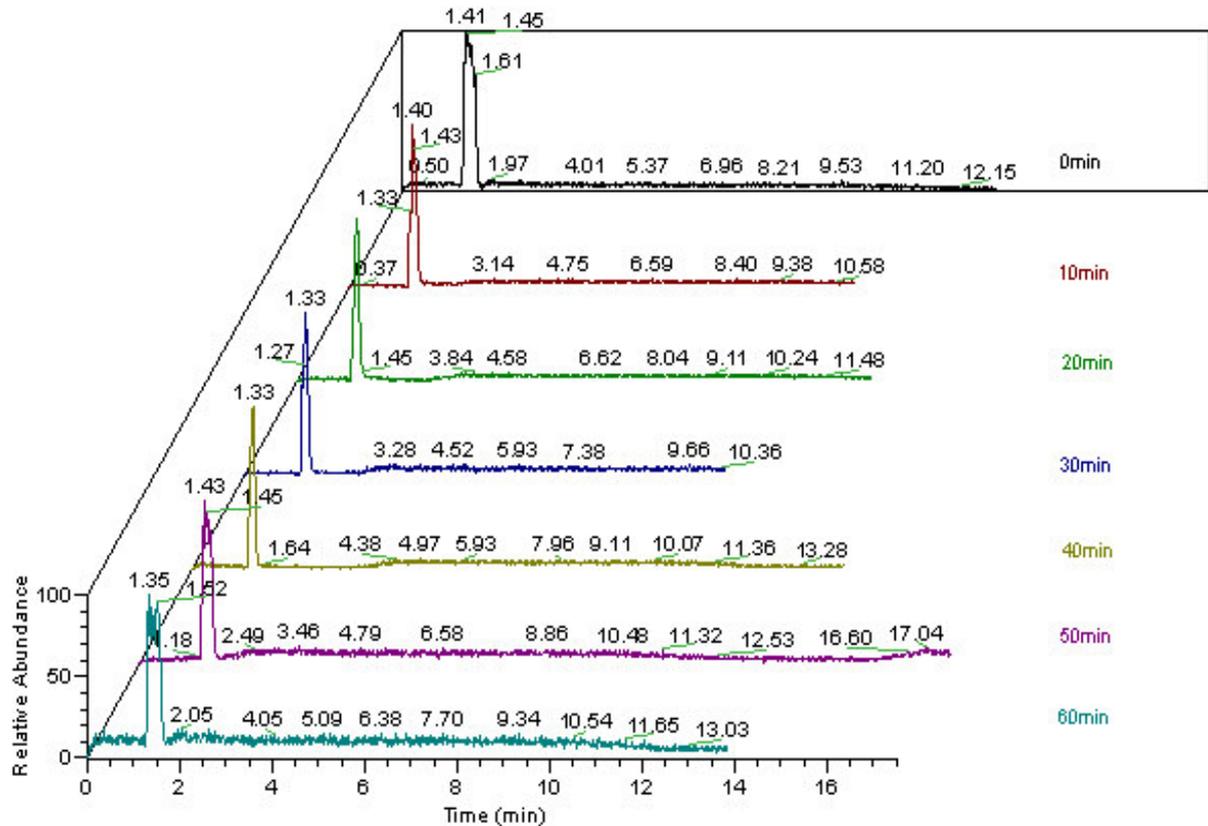
Uma das vantagens apresentadas ao se trabalhar com sistema utilizando POA contínuo foi um melhor controle da temperatura do sistema. Uma vez que o recipiente contendo a amostra encontra-se fora do forno de microondas, foi possível realizar a troca do calor absorvido ao se colocar o recipiente da amostra em um banho de gelo. Com uma velocidade de vazão da amostra de 10 mL.min^{-1} , uma potência da radiação de microondas de 240 W e com uma temperatura do banho de resfriamento em $0 \text{ }^\circ\text{C}$, a temperatura média da amostra foi de $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Outras vantagens apresentadas pelo sistema foram o tratamento de um maior volume de amostra (500 mL) com concentrações mais elevada de pesticida (500 mg.L^{-1}) em relação ao sistema utilizando POA descontínuo.

4.7 Análise dos subprodutos formados após tratamento do pesticida clorpirifós por POA contínuo

Inicialmente, as análises dos produtos de degradação do clorpirifós por POA contínuo foram realizadas por HPLC com detector UV-Vis. Porém, apenas o pico referente ao clorpirifós e que sai em 3,85 minutos de corrida, apareceu nos cromatogramas das amostras tratadas. Como havia a possibilidade de possíveis produtos de degradação não serem detectados pelo detector UV-Vis do aparelho, esta técnica foi reservada apenas para monitorar a redução da área do pico referente ao pesticida.

Foram realizadas análises de LC-MS para investigar a formação dos produtos de degradação do clorpirifós. A Figura 30 apresenta os cromatogramas de LS-MS das amostras de clorpirifós não tratado (0 min) e após 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos de tratamento. Neles, observa-se o aparecimento de um único pico entre 1,33 e 1,43 minutos de corrida.

Figura 23 – Comparação dos cromatogramas LC-MS de amostras do pesticida clorpirifós coletadas nos tempos de 0 a 60 minutos de tratamento em sistema utilizando POA MO/UV/H₂O₂/TiO₂ contínuo

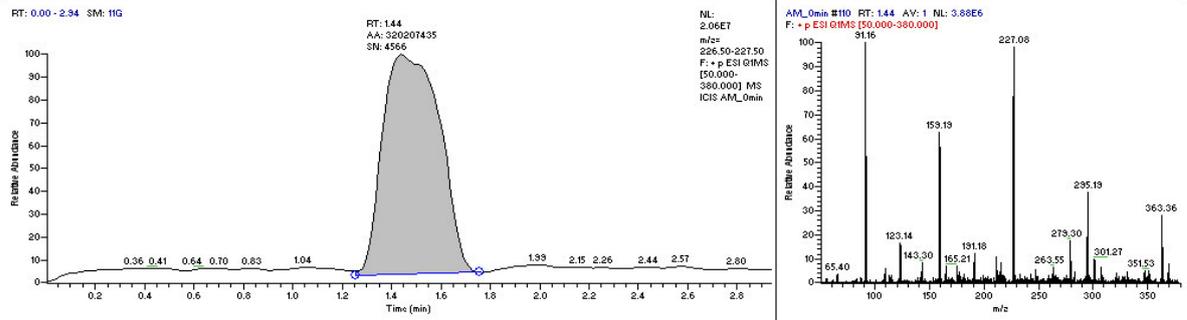


Fonte: Elaborada pelo autor.

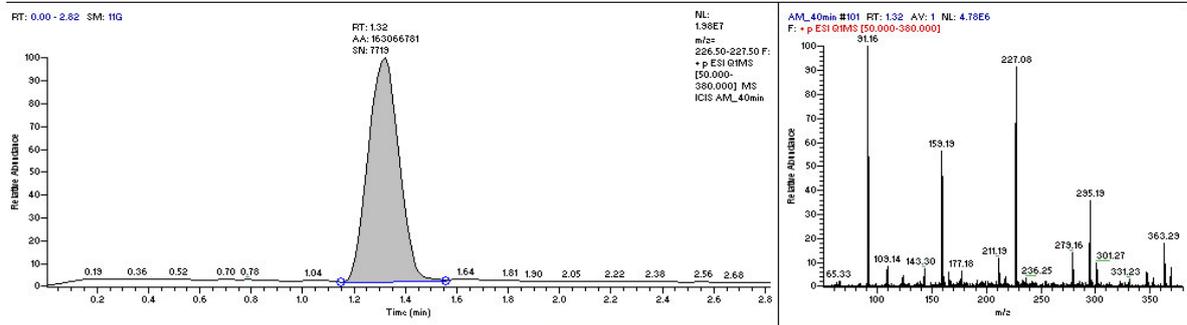
A análise do espectro de massas desse pico nos cromatogramas dos experimentos de 0 e 40 minutos (Figura 31, à direita), por exemplo, mostra que as assinaturas das razões massa/carga de ambas as amostras pertence ao pesticida clorpirifós.

Figura 24 – Comparação dos cromatogramas e seus respectivos espectros de massa obtidos a partir de amostras do pesticida clorpirifós coletadas em 0 e 40 minutos de tratamento em sistema utilizando POA MO/UV/H₂O₂/TiO₂ contínuo

C:\Xcalibur\...Clorpirifos\AM_0min



C:\Xcalibur\...Clorpirifos\AM_40min



Fonte: Elaborada pelo autor.

A princípio, as análises cromatográficas de HPLC e LC-MS sugerem uma mineralização parcial do pesticida clorpirifós em amostras aquosas tratadas no sistema MO/UV/H₂O₂/TiO₂ contínuo. No entanto, são necessárias a realização de outras análises confirmatórias de cromatografia iônica, COD e COT para averiguar a presença e o aumento de espécies iônicas nas amostras de clorpirifós em meio aquoso para se afirmar uma possível mineralização do pesticida e qual a sua extensão.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados apresentados em nossos experimentos foi sugerida à viabilidade do uso de materiais acessíveis e de baixo custo na fabricação de instrumentos que apresentaram eficiência em aplicações de POA, neste caso, as lâmpadas UV sem eletrodos de vidro borossilicato e as pastilhas sinterizadas de TiO_2 na fase rutilo.

A montagem dos sistemas de POA a partir de um equipamento de microondas comercial, embora exeqüível, apresentou inconvenientes que foram contornados, mas não totalmente eliminados, como por exemplo, o risco de escape de microondas. Recomendamos novas pesquisas que proponham e investiguem novos experimentos para reduzam ou mesmo eliminem as limitações e imperfeições do sistema utilizando POA assistido por microondas, promovendo assim seu aprimoramento no tratamento de efluentes.

Em relação aos experimentos nos sistemas de POA descontínuo foi possível constatar que a radiação de microondas sozinha consumiu muita energia sem se converter em ganho de eficiência no tratamento dos pesticidas estudados. A combinação de microondas com radiação UV ou com peróxido de hidrogênio apresentou elevados valores de remoção de clorpirifós, entretanto, a combinação dos três fatores com pastilhas de TiO_2 permitiu alcançar, em vários casos, a completa degradação do pesticida.

A aplicação da metodologia de planejamento composto central fracionado para determinar a condições ótima de trabalho do sistema POA, o caso do pesticida clorpirifós, rendeu: pH 2,0 ou 12,0, concentração de pesticida de 250mg.L^{-1} , concentração de H_2O_2 de 5%, potência de microondas de 240 Watts e tempos de tratamento de 3 minutos.

Para o pesticida picloram, as condições ótimas de remoção, usando planejamento composto central foram as seguintes: pH = 9,5, concentração de picloram de $\sim 100\text{mg.L}^{-1}$, concentração de pesticida de 12,5%, potência de microondas de 480 Watts e tempos de tratamento de 4 minutos.

Com relação ao trabalho desenvolvido com o reator de vazão contínuo de vidro em aplicações de POA assistido por microondas nas condições de pH alcalino, concentração de clorpirifós de 500mg.L^{-1} , concentração de H_2O_2 de 5%, volume de

amostra de 500 mL, velocidade de vazão de amostra de $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, potência do forno de microondas de 240 W e tempo de tratamento de 60 minutos, um percentual de remoção de 87% do pesticida foi alcançado.

As análises de HPLC-UV e LC-MS das amostras tratadas no sistema MO/UV/H₂O₂/TiO₂ contínuo sugerem a possibilidade de que parte do pesticida foi degradado ou mineralizado. Entretanto, a realização de análises adicionais das espécies orgânicas e inorgânicas, do COD e do COT nas amostras permitirão confirmar se houve mineralização do pesticida e qual sua extensão.

Propostas para trabalhos futuros:

- Estudo do aprimoramento do sistema utilizando POA assistido por microondas através do controle dos fatores que promovam a sua não conformidade em processos oxidativos;
- Produção e avaliação fotocatalítica de novas pastilhas sinterizadas de TiO₂ dopadas com Fe(II) ou Zn(II);
- Realização de experimentos que investiguem a variação de outros parâmetros experimentais, como temperatura, quantidade de lâmpadas UV sem eletrodos, quantidade de fotocatalisador e volume de amostra no tratamento de pesticidas;
- Estudos de cinética de degradação de pesticidas em soluções mono e multicomponentes;
- Estudo da identificação e quantificação dos subprodutos de degradação de pesticidas através de análises de COT e cromatografia iônica em conjunto com as técnicas de HPLC e LC-MS.

REFERÊNCIAS

ABRAMOVIĆ, B. F.; BANIĆ, N. D.; ŠOJIĆ, D. V. Degradation of Thiacloprid in Aqueous Solution by UV and UV/H₂O₂ Treatments. **Chemosphere**, v. 81, n. 1, p. 114-119, 2010.

ABRAMOVITCH, R. A. Applications of Microwave Energy in Organic Chemistry. A Review. *Organic Preparations and Procedures International: The New Journal for Organic Synthesis*. v. 23, n. 6, p. 683-711, 1991.

AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. Influence of Parameters on The Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Pesticides and Phenolic Contaminants in Wastewater: A Short Review. **Journal of Environmental Management**. v.92, n.3, p. 311-330, 2011.

AL-KDASI, A.; IDRIS, A.; SAED, K.; GUAN, C. T. Treatment of Textile Wastewater by Advanced Oxidation Processes - A Review. **Global Nest Journal**, v. 6, n. 3, p. 222-230, 2004.

ASTASHKIN, A. V.; SAKAGUCHI, Y. Electron Spin Echo Detection of the Microwave-Induced Recombination of Transient Radical Pairs Produced in Photochemical Reactions. **The Journal of Chemical Physics**. v. 106, n. 22, p. 9190-9200, 1997.

BACANDRITSOS, N.; GRANATO, A.; BUDGE G.; PAPANASTASIOU, I.; ROINIOTI, E.; CALDON, M.; FALCARO, C.; GALLINA, A.; MUTINELLI, F. Sudden Deaths and Colony Population Decline in Greek Honey Bee Colonies. **Journal of Invertebrate Pathology**. v. 105, n. 3, p. 335-340, 2010.

BAE, Y. S.; JUNG, S. C. A Study of the Photocatalytic Destruction of Propylene Using Microwave Discharge Electrodeless Lamp. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 16, n.6, p. 947-951, 2010.

BAE, Y. S.; RA, D. G.; KIM, S. J.; KIM, B. H.; SEO, S. G.; KIM, J. S.; JUNG, S. C. Effects of Microwave, UV, and O₃ on Propylene Gas Degradation Via Photocatalytic Reaction with CVD TiO₂ Films. **Progress in Organic Coatings**, v.74, n.4, p. 739-744, 2012.

CADDICK, S. Microwave Assisted Organic Reactions. **Tetrahedron**. v. 51, n. 38, p. 10403-10432, 1995.

CAREY, J. H. An Introduction to AOP for Destruction of Organics in Wastewater. **Water Quality Research Journal of Canada**, n. 27 p. 1-21, 1992.

ČERNIGOJ, U.; ŠTANGAR, U. L.; JIRKOVSKÝ, J. Effect of Dissolved Ozone or Ferric Ions on Photodegradation of Thiacloprid in Presence of Different TiO₂ Catalysts. **Journal of Hazardous Materials**. v. 177, n. 1-3, p. 399-406, 2010.

CÍRKVA, V.; VLKOVÁ, L.; RELICH, S.; HÁJEK, M. Microwave photochemistry IV: Preparation of the electrodeless discharge lamps for photochemical applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.179, n. 1-2, p. 229-233, 2006.

CUNICO, M. W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. Planejamento composto central: Uma Ferramenta Estatística Valiosa para a Definição de Parâmetros Experimentais Empregados na Pesquisa Científica. **Visão Acadêmica**, v. 9, n.1, p. 23-32, 2008.

DE SENA, R. F.; TAMBOSI, J. L.; GENENA, A. K.; MOREIRA, R. F. P. M.; SCHRÖDER, H. F.; JOSÉ, H. J. Treatment of Meat Industry Wastewater using Dissolved Air Flotation and Advanced Oxidation Processes Monitored by GC-MS and LC-MS. **Chemical Engineering Journal**. v. 152, n. 1, p. 151-157, 2009.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea, cap. 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.

DOMÍNGUEZ, J. R.; BELTRÁN, J.; RODRÍGUEZ, O. Vis and UV Photocatalytic Detoxification Methods Using TiO_2 , O_3 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, TiO_2/O_3 , $\text{TiO}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$. for Dyes Treatment. **Catalysis Today**. v.101, n. 3-4, p. 389-395, 2005.

ENGELSDORP, D.; DORIS M.; MEIXNER, M. D. A Historical Review of Managed Honey Bee Populations in Europe and the United States and the Factors that May Affect them. **Journal of Invertebrate Pathology**. v. 103, p. s80-s95, 2010.

ESCH, T. R.; GADACZEK, I.; BREDOW, T. Surface Structures and Thermodynamics of Low-Index of Rutile, Brookite and Anatase - A Comparative DFT Study. **Applied Surface Science**. v. 288, p. 275 -287, 2014.

EVGENIDOU, E.; KONSTANTINOY, I.; FYTIANOS, K.; POULIOS, I. Oxidation of Two Organophosphorous Insecticides by the Photo-Assisted Fenton Reaction. **Water Research**. v41, n.9, p. 2015-2027, 2007.

FLORES, R. G. **Aplicação de Processos Oxidativos Avançados Homogêneos e Heterogêneos na Degradação de Efluentes de Curtume**. 2008. 76 f. Dissertação Mestrado em Engenharia Civil. Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, 2008.

GALEMA, S. A. Microwave Chemistry. **Chemical Society Reviews**. v. 26. p. 233-238, 1997.

GOSETTI, F.; CHIUMINATTO, U.; MAZZUCCO, E.; CALABRESE, G.; GENNARO, M. C.; MARENCO, E. Non-Target Screening of Allura Red AC Photodegradation Products in a Beverage Through Ultra High Performance Liquid Chromatography Coupled With Hybrid Triple Quadrupole/Linear Ion Trap Mass Spectrometry. **Food Chemistry**. v. 136, n. 2, p. 617-623, 2013.

GRČIĆ, I.; MUŽIĆ, M.; VUJEVIĆ, D.; KOPRIVANAC, N. Evaluation of atrazine degradation in UV/FeZSM-5/H₂O₂ system using factorial experimental design. **Chemical Engineering Journal**. v.150, n.2-3, p. 476-484, 2009.

GREIG-SMITH, P. W.; THOMPSON, H. M.; HARDY, A. R.; BEW, M. H.; FINDLAY, E.; STEVENSON, J. H. Incidents of Poisoning of Honeybees *Apis mellifera*. by Agricultural Pesticides in Great Britain 1981-1991. **Crop Protection**. v. 13, n° 8, p. 567-581, 1994.

GROMBONI, C. F. **Estudo Comparativo da Eficiência de Diferentes Processos Oxidativos para o Tratamento de Águas Residuais Contendo Pesticidas**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química Analítica). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2008.

GU, L.; SONG, F. Y.; ZHU N. W. An Innovative Electrochemical Degradation of 1-Diazo-2-Naphthol-4-Sulfonic Acid in the Presence of Bi₂Fe₄O₉. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 110, n.2, p. 186-194, 2011.

HAN, D. H.; CHA, S. Y.; YANG, H. Y. Improvement of oxidative decomposition of aqueous phenol by microwave irradiation in UV/H₂O₂ process and kinetic study. **Water Research**. v.38, n.11, p. 2782-2790, 2004.

HANAOR D. A. H.; SORRELL C. C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials Science**. v. 46, n. 4, p. 855-874, 2011.

HERRMANN, J. M. Fundamentals and Misconceptions in Photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 216, n. 2-3, p. 85-93, 2010.

HISAINDEE, S., MEETANI, M. A., RAUF, M. A. Application of LC-MS to the Analysis of Advanced Oxidation Process AOP. Degradation of Dye Products and Reaction Mechanisms. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 49, p. 31-44, 2013.

HONG, J.; SUN, C.; YANG, S. G.; LIU, Y. Z. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in TiO₂ Aqueous Suspensions Using Microwave Powered Electrodeless Discharge Lamps. **Journal of Hazardous Materials**. v.133, n.1-3, p. 162-166a, 2006.

HORIKOSHI, S., HIDAKA, H., SERPONE, N. Environmental Remediation by an Integrated Microwave/UV-Illumination Method. II: Characteristics of a Novel UV-VIS-Microwave Integrated Irradiation Device in Photodegradation Processes. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.153, v.1-3, p. 185-189, 2002.

HORIKOSHI, S.; HIDAKA, H.; SERPONE, N. Environmental Remediation by an Integrated Microwave/UV Illumination Method. V: Thermal and Nonthermal Effects of Microwave Radiation on the Photocatalyst and on the Photodegradation of Rhodamine-B under UV/Vis Radiation. **Environmental Science e Technology**. v.37, 2003.

HORIKOSHI, S.; SATO, S.; ABE, M.; SERPONE, N. A Novel Liquid Plasma AOP Device Integrating Microwaves and Ultrasounds and its Evaluation in Defluorinating Perfluorooctanoic Acid in Aqueous Media. **Ultrasonics Sonochemistry**. v. 18, n. 5, p. 938-942, 2011.

HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. Environmental Remediation by an Integrated Microwave/UV Illumination Technique. III: A Microwave-Powered Plasma Light Source and Photoreactor to Degrade Pollutants in Aqueous Dispersions of TiO₂ Illuminated by the Emitted UV/Visible Radiation. **Environmental Science e Technology**. v.36, 2002.

HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. Photochemistry with Microwaves Catalysts and Environmental Applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. v.10, 2009.

HUHEEY, J.; KEITER, E.; KEITER, R. **Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity**. 4. ed. Nova York: HarperCollins College Publishers, 1993. 964 p.

JU, Y.; QIAO, J.; PENG, J.; XU, Z.; FANG, J.; YANG, S.; SUN, C. Photodegradation of Malachite Green Using UV-Vis Light from Two Microwave-Powered Electrodeless Discharge Lamps MPEDL-2.: Further Investigation on Products, Dominant Routes and Mechanism. **Chemical Engineering Journal**. v. 221, 2013.

KARCI, A.; ARSLAN-ALATON, I.; BEKBOLET, M.; OZHAN, G.; ALPERTUNGA, B. H₂O₂/UV-C and Photo-Fenton Treatment of a Nonylphenol Polyethoxylate in Synthetic Freshwater: Follow-up of Degradation Products, Acute Toxicity and Genotoxicity. **Chemical Engineering Journal**. v. 241, p. 43-51, 2014.

KATAOKA, S.; TOMPKINS, D. T.; ZELTNER, W. A.; ANDERSON, M. A. Photocatalytic Oxidation in the Presence of Microwave Irradiation: Observations with Ethylene and Water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v.148, 2002.

KIM, S. J., KIM, S. C., SEO, S. G., LEE, D. J.; LEE, H.; PARK, S. H.; JUNG, S. C. Photocatalyzed Destruction of Organic Dyes Using Microwave/UV/O₃/H₂O₂/TiO₂ Oxidation System. **Catalysis Today**. v.164, 2011.

KLAMERTH, N.; GERNJAK, W.; MALATO, S.; AGÜERA, A.; LENDL, B. Photo-Fenton Decomposition of Chlorfenvinphos: Determination of Reaction Pathway. **Water Research**. v. 43, n. 2, p. 441-449, 2009.

KLUSON, P.; LUSKOVA, H.; CAJTHAML, T.; SOLCOVA, O. Non Thermal Preparation of Photoactive Titanium IV. Oxide Thin Layers. **Thin Solid Films**. v.495, 2006.

KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H.; CHAN, G. Y. S. Radicals-Catalyzed Oxidation Reactions for Degradation of Recalcitrant Compounds from Landfill Leachate. **Chemical Engineering Journal**, v.125, p. 35-57, 2006.

LITERÁK, J.; KLÁN, P. The Electrodeless Discharge Lamp: a Prospective Tool for Photochemistry: Part 2. Scope and Limitation. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**. v. 137, n. 1, p. 29-35, 2000.

MADHAVAN, J.; GRIESER, F.; ASHOKKUMAR, M. Degradation of Formetanate Hydrochloride by Combined Advanced Oxidation Processes. **Separation and Purification Technology**. v. 73, n. 3, p. 409-414, 2010.

MARTÍN, M. M. B.; LÓPEZ, J. L. C.; OLLER, I.; MALATO, S.; PÉREZ, J. A.S. A Comparative Study of Different Tests for Biodegradability Enhancement Determination During AOP Treatment of Recalcitrant Toxic Aqueous Solutions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. V. 73, N. 6, 2010, p. 1189-1195.

MARTÍN, M. M. B.; PÉREZ, J. A. S.; LÓPEZ, J. L. C.; OLLER, I.; RODRÍGUEZ, S. M. Degradation of A Four-Pesticide Mixture by Combined Photo-Fenton and Biological Oxidation. **Water Research**. V. 43, N. 3, 2009, p. 653-660.

MIJIN, D.; SAVIĆ, M.; SNEŽANA, P.; SMILJANIĆ, A.; GLAVAŠKI, O.; JOVANOVIĆ, M.; PETROVIĆ, S. A Study of the Photocatalytic Degradation of Metamitron in ZnO Water Suspensions. **Desalination**. v. 249, n. 1, p. 286-292, 2009.

MINGOS, M. P.; BAGHURST, D. R. Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 20, n. 1. p. 1-47, 1991.

NTOW, W. J. **The Use and Fate of Pesticides in Vegetable-Based Agroecosystems in Ghana**. Taylor e Francis Group, 2008.

OLIVEIRA, A. G.; RIBEIRO, J. P.; OLIVEIRA, J. T.; KEUKELEIRE, D.; DUARTE, M. S.; NASCIMENTO, R. F. Degradation of the Pesticide Chlorpyrifos in Aqueous Solutions with UV/H₂O₂: Optimization and Effect of Interfering Anions. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**. v. 17, n. 1, p 133-138, 2014.

ÖZCAN, A.; SAHIN, Y.; KOPARAL, A. S.; OTURAN, M. A. Degradation of Picloram by the Electro-Fenton Process. **Journal of Hazardous Materials**. v.153. 2008.

PARENT, R. A. **Encyclopedia of Toxicology**. Second edition. Academic Press, 2005.

PARRON, L. M.; MUNIZ, D. H. F.; PEREIRA, C. M. **Manual de Procedimentos de Amostragem e Análise Físico-Química de Água**. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. p 18-19, 2011.

PELENTRIDOU, K.; STATHATOS, E.; KARASALI, H.; LIANOS, P. Photodegradation of the Herbicide Azimsulfuron using Nanocrystalline Titania Films as Photocatalyst and Low Intensity Black Light Radiation or Simulated Solar Radiation as Excitation Source. **Journal of Hazardous Materials**. v. 163, n 2-3, p. 756-760, 2009.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. Por que Otimização Multivariada? **Engenharia Sanitária e Ambiental**. v.10, n.2, p.106-110, 2005.

PPDB: Pesticide Properties DataBase. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/footprint/index2.htm>>. Acesso em: 10 jan. 2014.

PLIMMER, J. R. **Encyclopedia of Agrochemicals**. v.2-3. John Wiley e Sons. 2003.

QIANG, Z.; LIU C.; DONG, B.; ZHANG, Y. Degradation Mechanism of Alachlor During Direct Ozonation and O₃/H₂O₂ Advanced Oxidation Process. **Chemosphere**. v. 78, n. 5, p. 517-526, 2010.

RASALINGAM, S.; KIBOMBO, H. S.; WU, C. M.; PENG, R.; BALTRUSAITIS, J.; KOODALI, R. T. Competitive Role of Structural Properties of Titania-Silica Mixed Oxides and a Mechanistic Study of the Photocatalytic Degradation of Phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**. v.148-149, n.27, p. 394-405, 2014.

REMYA, N.; LIN, J. G. Current Status of Microwave Application in Wastewater Treatment - A Review. **Chemical Engineering Journal**, v.166. n. 3, p. 797-813, 2011.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. **Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications**. Waltham: Academic Press, 1999. 467 p.

SAKAGUCHI, Y.; ASTASHKIN, A. V.; TADJIKOV, B. M. Pulsed Microwave Irradiation Effects on the Dynamic Behavior of a Photochemically Generated Radical Pair in a Micellar Solution. **Chemical Physics Letters**. v. 280, n. 5-6, p. 481-488, 1997.

SAKAI, N.; WANG, R.; FUJISHIMA, A.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K. Effect of Ultrasonic Treatment on Highly Hydrophilic TiO₂ Surfaces. **Langmuir**. 14, 1998.

SANCHES, S.; CRESPO, M. T. B.; PEREIRA, V. J. Drinking Water Treatment of Priority Pesticides using Low Pressure UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes. **Water Research**. v. 44, n. 6, p. 1809-1818, 2010.

SANTOS, A. P. F.; OLIVEIRA, S. C. Estudo da Degradação Fotoquímica do Pesticida Clorimurum Etilico a Partir de Processos Fenton, Foto-Fenton e TiO₂. RS. In: Encontro de Iniciação Científica, 10, 2009. Universidade Federal do Mato Grosso do Sul. 2009.

SATTLER, C.; KÄCHELE, H.; VERCH, G. Assessing the Intensity of Pesticide Use in Agriculture. Agriculture, **Ecosystems and Environment**. v.119, n. 3-4, p. 299-304, 2007.

SCOTT, R. **Chromatographic Detectors: Design, Function, and Operation**. Chromatographic Science Series, v. 73. Boca Raton: CRC Press, 1996. 536 p.

SERPONE, N.; HORIKOSHI, S.; EMELINE, A. V. Microwaves in Advanced Oxidation Processes for Environmental Applications: A Brief Review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. v. 11, n. 2-3, p. 114-131, 2010.

SHARMA, S.; RUPARELIA, J. P.; PATEL, M. L. A General Review on Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment. International Conference on Current Trends in Technology. Institute of Technology, Nirma University, Ahmedabad, 08 - 10 December. 2011.

SILVA, T. C. F. Processos Oxidativos Avançados para Tratamento de Efluentes de Indústria de Celulose Kraft Branqueada. 2007. 92 f. Dissertação Mestrado em Agroquímica. Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, 2007.

SINHA, S. N.; PAL, R.; DEWAN, A.; MANSURI, M. M.; SAIYED, H. N. Effect of Dissociation Energy on Ion Formation and Sensitivity of an Analytical Method for Determination of Chlorpyrifos in Human Blood, Using Gas Chromatography-Mass Spectrometer GC-MS in MS/MS. *International Journal of Mass Spectrometry*. v.253, 2006.

SODRÉ, F. F.; PERALTA-ZAMORA, P. G.; GRASSI, M. T. Digestão Fotoquímica, Assistida por Microondas, de Águas Naturais: Aplicação em Estudos de Partição e Especificação do Cobre. *Química Nova*. v. 27, n. 5, 2004.

SONG, S.; LIU, Z.; HE, Z.; LI, Y.; CHEN, J.; LI, C. Degradation of the Biocide 4-Chloro-3,5-Dimethylphenol in Aqueous Medium with Ozone in Combination with Ultraviolet Irradiation: Operating Conditions Influence and Mechanism. *Chemosphere*. v. 77, n. 8, 2009, p. 1043-1051.

TEIXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos. Caderno Temático, V. 3. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas 2004.

THOMAS, J.D. The Role of Dissolved Organic Matter, Particularly Free Amino Acids and Humic Substances, in Freshwater Ecosystems. *Freshwater Biology*. v. 38, p. 1-36, 1997.

TOMAŠEVIĆ, A.; KISS, E.; PETROVIĆ, S.; MIJIN, D. Study on the Photocatalytic Degradation of Insecticide Methomyl in Water. *Desalination*. v. 262, n. 1-3, p. 228-234, 2010.

WANG, Y.; WEY, Y.; LIU, J. Effect of H₂O₂ Dosing Strategy on Sludge Pretreatment by Microwave-H₂O₂ Advanced Oxidation Process. *Journal of Hazardous Materials*. v. 169, n. 30, p. 680-684, 2009.

WATTS, M. J.; ROSENFELDT, E. J.; LINDEN, K. G. Comparative OH Radical Oxidation using UV-Cl₂ and UV-H₂O₂ Processes. *Journal of Water Supply: Research and Technology*, 56. p. 469-477, 2007.

YANG, C.; XU, Y. R.; TEO, K. C.; GOH, N. K.; CHIA, L. S.; XIE, R. J. Destruction of Organic Pollutants in Reusable Wastewater using Advanced Oxidation Technology. **Chemosphere**. V.59, p. 441-445. 2005.

YANG, S.; WANG, P.; YANG, X.; WEI, G.; ZHANG, W.; SHAN, L. A Novel Advanced Oxidation Process to Degrade Organic Pollutants in Wastewater: Microwave-Activated Persulfate Oxidation. **Journal of Environmental Sciences**. v. 21, n. 9, p. 1175-1180, 2009.

YU, Y.; CHAN, W.I.; LIAO, P.H.; LO, K. V. Disinfection and Solubilization of Sewage Sludge using the Microwave Enhanced Advanced Oxidation Process. **Journal of Hazardous Materials**. v. 181, n. 1-3, p. 1143-1147, 2010.

ZABOVÁ, H.; CÍRKVA, V. Microwave Photocatalysis III. Transition Metal Ion-Doped TiO₂ Thin Films On Mercury Electrodeless Discharge Lamps: Preparation, Characterization and their Effect on the Photocatalytic Degradation of Mono-Chloroacetic Acid and Rhodamine B. **Journal of Chemical Technology e Biotechnology**. v84, 2009.

ZHANG, L.; YAN, F.; SHU, M.; LI, Q.; ZHAO, Z. Y. Investigation of the Degradation Behaviour of Methamidophos under Microwave Irradiation. **Desalination**. v.247 2009.

ZHANG, X.; WANG, Y.; LI, G. Effect of Operating Parameters on Microwave Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dye X-3B with Grain TiO₂ Catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.237, 2005.

ZHANG, Y.; PAGILLA, K. Treatment of Malathion Pesticide Wastewater with Nanofiltration and Photo-Fenton Oxidation. **Desalination**. v. 263, n. 1-3, p. 36-44. 2010.

ZHIHUI, A.; PENG, Y.; XIAOHUA, L. Degradation of 4-Chlorophenol by Microwave Irradiation Enhanced Advanced Oxidation Processes. **Chemosphere**. v.60, 2005.

ZHOU, H.; SMITH, D. W. Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment. **Journal of Environmental Engineering and Science**. v.1, p. 247-264, 2002.

ZHU, N.; GU, L.; YUAN, H.; LOU, Z.; WANG, L.; ZHANG, X. Degradation Pathway of the Naphthalene Azo Dye Intermediate 1-Diazo-2-Naphthol-4-Sulfonic Acid using Fenton's Reagent. **Water Research**. v. 46, n. 12, p. 3859-3867, 2012.