

1 Introdução

O impacto dos pesticidas sobre a qualidade das águas subterrâneas tem sido tema de preocupação de cientistas e de entidades públicas em todo o planeta, especialmente nas áreas onde as águas subterrâneas são principalmente usadas para consumo humano. A proteção e conservação das fontes de água subterrânea devem fazer parte dos sistemas de produção agrícola sustentáveis. Somente a partir da década passada a lixiviação de pesticidas para as águas subterrâneas começou a ser considerada uma importante fonte de contaminação difusa. O uso intensivo de pesticidas na agricultura e a elevada persistência de muitos deles têm requerido um rigoroso controle de possíveis contaminações ambientais, especialmente das águas subterrâneas e de outras fontes de água potável.

A atrazina é um pesticida de uso extensivo na agricultura brasileira, especialmente nos cultivos de milho, algodão, sorgo e cana de açúcar. Este poluente é freqüentemente encontrado nas águas subterrâneas em muitos países e foi selecionado para esse estudo.

A tecnologia mais comumente utilizada para remediar aquíferos consiste no bombeamento da água e seu tratamento na superfície. Embora ainda utilizada para a remediação em determinados cenários, atualmente é reconhecido que o custo elevado e possíveis transformações físico-químicas não desejadas no solo provocadas pelo tratamento são limitações da tecnologia de bombeio e tratamento. Também é reconhecida a necessidade de encontrar soluções inovadoras para despoluir águas subterrâneas contaminadas.

As tecnologias alternativas criadas nos últimos anos vêm procurando: 1) soluções mais rápidas e com menores custos; 2) tecnologias *in situ* não invasivas ou pouco invasivas; 3) tecnologias complementares que promovam a aceleração *in situ* da degradação natural de contaminantes, principalmente através de reações mediadas biologicamente (Nobre e Nobre, 2003).

Uma das tecnologias mais promissoras dentre as soluções alternativas para a remediação de aquíferos contaminados é a utilização de barreiras permeáveis reativas (BPRs). A tecnologia de barreiras permeáveis reativas consiste em um meio reativo poroso que transforma os compostos

contaminantes alvo em substâncias benignas ou de mais fácil degradação, quando estas passam através da barreira sob a influência do gradiente hidráulico natural do aquífero. Esta técnica tem várias vantagens, entre elas: é um método *in situ*; o que reduz o custo do tratamento; serve para o tratamento de poluentes persistentes nos aquíferos e não produz importantes alterações físico-químicas no solo.

Uma tecnologia inovadora utiliza grupos de eletrodos como substrato ativo da BPR para tratar as águas subterrâneas (Wani et al., 2006). Uma diferença de potencial é aplicada aos eletrodos o que provoca reações de oxidação-redução sobre a superfície do material que conforma os eletrodos. O tratamento é conhecido como barreiras eletrolíticas. No entanto, o sucesso desta técnica nem sempre é garantido porque nem todos os poluentes orgânicos são eletroquimicamente ativos, ou porque as reações eletroquímicas ocorrem a elevados valores de sobrepotencial, acontecendo principalmente a eletrólise da água (Bunce et al., 1997). Também é plausível a ocorrência de envenenamento do eletrodo ou a deposição de um polímero na superfície sólida do eletrodo o que a tornaria menos ativa (Comninellis e Pulgarin, 1991).

A tecnologia de BPRs eletroquímica pode ser utilizada em conjunto com a tecnologia de oxidação química *in situ* para o tratamento de poluentes, isto é, o oxidante é produzido eletroquimicamente em um dos eletrodos que faz parte da barreira eletroquímica. O oxidante gerado seria encarregado de degradar os poluentes de interesse em vez desses se transformarem diretamente sobre a superfície dos eletrodos. Desta forma, se produz um sistema de degradação *in situ*, formado por uma célula eletroquímica que gera um composto oxidante que transformará os poluentes presentes nas águas subterrâneas, como os pesticidas, em substâncias inócuas.

Esta tecnologia de oxidação química para a reabilitação de aquíferos utiliza compostos químicos para decompor os contaminantes *in situ*, através de reações de oxidação, convertendo-os em formas não-tóxicas, na maioria dos casos. Dentro deste contexto, o ozônio é um poderoso oxidante ($e^0 = 2,08 \text{ V}$ vs eletrodo padrão de hidrogênio – EPH) e não gera produtos tóxicos quando se decompõe.

Sistemas em que substâncias oxidantes, como o radical hidroxila, ozônio ou peróxido de hidrogênio, são geradas eletroquimicamente para degradar diferentes substratos orgânicos como, efluentes da indústria têxtil (Vlyssides et al., 1999) e pesticidas estocados já sem possibilidades de uso (Vlyssides et al., 2005), têm comprovado sua eficácia. No entanto, a remediação de aquíferos a

partir da oxidação de poluentes com ozônio produzido eletroquimicamente *in situ*, estando o sistema eletroquímico em formato de BPR, ainda não está reportada na literatura tratando-se, portanto, da proposta desta tese.