

3 Revisão bibliográfica

3.1. Fontes de contaminação das águas subterrâneas

A cada ano, milhões de toneladas de rejeitos perigosos são geradas no planeta. Estes rejeitos resultam das ineficientes técnicas de tratamento, dos despejos inadequados e de vazamentos destes. Como consequência milhares de sítios foram contaminados por metais pesados, compostos orgânicos e outros materiais perigosos, provocando um enorme impacto na qualidade das águas subterrâneas, importante fonte de água potável, solos e ecossistemas associados.

A preocupação com a contaminação do ambiente subterrâneo é relativamente recente. Historicamente, considerava-se que o solo tinha a capacidade de filtrar a água contaminada que o transpassava, limpando-a dos compostos químicos vertidos na superfície. Atualmente é sabido que tal purificação só ocorre para quantidades moderadas de certas substâncias. A preocupação com a contaminação subterrânea vem aumentando a partir das descobertas de que o solo é um filtrador de água limitado e também devido ao desenvolvimento das técnicas analíticas, que permitiram identificar a grande contaminação das águas subterrâneas (Hemond e Fechner-Levy 2000).

As águas subterrâneas podem ser contaminadas de várias formas, como descrito a seguir e ilustrado na Figura 1.

- A disposição de compostos químicos em tanques enterrados ou diretamente em lagoas (depressões de baixa profundidade na superfície) tem provocado a contaminação das águas subterrâneas. As substâncias químicas podem percolar por entre a zona não saturada até o nível freático durante a recarga do aquífero. Quando líquidos pouco miscíveis são despejados no solo como, por exemplo, solventes à base de petróleo, comumente aparecendo uma nova fase. Esta é formada por composto químico ou por compostos poucos solúveis em água. Se as substâncias químicas são liberadas em quantidades suficientes, a nova fase não aquosa também pode percolar até a superfície freática. Substâncias líquidas pouco solúveis em água e de menor massa

específica que a água, flutuam na superfície da camada freática. Tanques que armazenam combustível nos postos de gasolina, freqüentemente, apresentam vazamentos, provocando uma contaminação do lençol freático com hidrocarbonetos (Oliveira, 1992). Líquidos orgânicos com maior massa específica do que a água (como o solvente tricloroetano, TCE) podem descer até a zona de saturação, deslocando parcialmente a água dos poros, e situando-se sobre um estrato relativamente impermeável, como uma camada de argila ou matriz rochosa formando piscinas. Essas piscinas de fase líquida densa não aquosa (DNAPL, siglas em inglês) podem residir no fundo dos aquíferos durante décadas ou mais, dissolvendo-se continuamente e lentamente na água, constituindo uma fonte de contaminação de longa duração. Os DNAPLs tendem a fluir independentemente da água e não são removidos usualmente por meio de bombeamento.

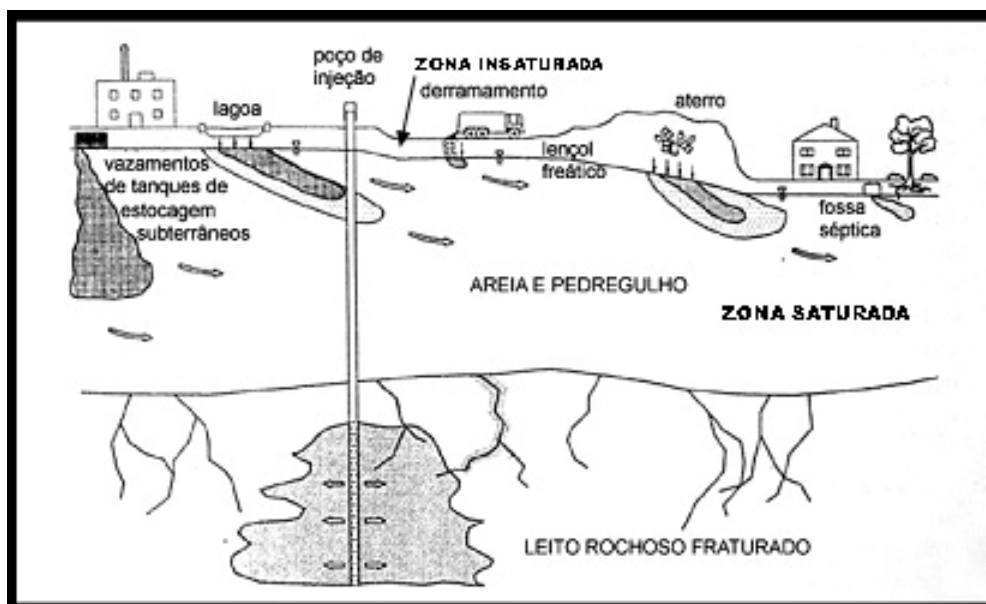


Figura 1. Fontes de Contaminação das águas subterrâneas. Adaptado de Hemond e Fechner-Levy, 2000.

- Alguns poluentes químicos subterrâneos originam-se de fossas sépticas, muito usados para disposição de águas residuais não industriais na maioria das áreas periféricas e rurais da América do Norte e no Brasil (Monteiro 1997). Os poluentes mais preocupantes provenientes destes tanques incluem microrganismos patogênicos e nutrientes como nitrogênio (nitrato principalmente) e fósforo. Recentemente, solventes químicos como o cloreto de metileno (Cl_2CH_2) foram adicionados como agentes para desengraxar.

Substâncias lixiviadas originárias dos sistemas sépticos são liberadas dentro da zona não saturada do solo. Dependendo do teor de umidade do solo, elas podem se dispersar lateralmente a uma distância considerável, antes de alcançar a região freática e formar uma pluma com elevada concentração de nitrogênio, cloreto, carbono orgânico dissolvido, resíduos de detergentes e fósforo.

- Outra fonte pontual de poluição das águas subterrâneas inclui os poços de injeção profunda e os poços secos de pouca profundidade. Ambos são usados para injetar compostos químicos de descarte, incluindo material radioativo.
- Derramamentos acidentais de hidrocarbonetos líquidos -combustíveis ou solventes que são infiltrados atingindo os lençóis freáticos e aquíferos.
- A agricultura é uma importante fonte difusa de contaminação das águas subterrâneas. A extensa aplicação de compostos químicos na agricultura como, por exemplo, fertilizantes e pesticidas, de forma indiscriminada provoca a degradação da água subterrânea por meio da percolação descendente das substâncias até o nível freático.
- A construção inadequada de poços profundos, não os tornando impermeáveis pode também funcionar como um canal para o transporte de contaminantes até a água subterrânea.
- E ainda aterros sanitários mal dimensionados podem ser fontes de contaminação.

3.2. Atrazina.

A atrazina, nome comum para 2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-s-triazina (Figura 1), é um herbicida seletivo utilizado no controle pré e pós-emergência de plantas infestantes de diversas culturas agrícolas, nomeadamente o milho, o sorgo e a cana de açúcar.

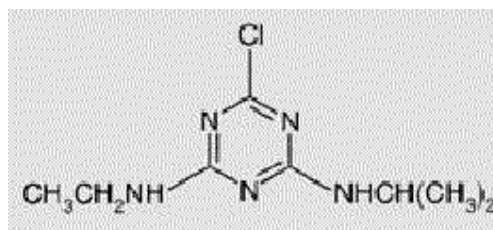


Figura 2: Estrutura molecular do herbicida atrazina

A atrazina é um herbicida da família das s-triazinas na qual se incluem os compostos que apresentam na sua estrutura química um anel aromático hexamérico, simétrico, constituído por três átomos de carbono e três átomos de nitrogênio em posições alternadas. Os herbicidas da família das s-triazinas subdividem-se em três grupos: clorotriazinas, metiltiotriazinas e metoxitriazinas. Esta classificação é feita de acordo com o grupo substituinte da posição 2 do anel que poderá ser um cloro (Cl) (clorotriazinas), um grupo SCH₃ (metiltiotriazinas) ou OCH₃ (metoxitriazinas). Na molécula da atrazina o grupo substituinte é um Cl, o que leva à inclusão deste herbicida no grupo das clorotriazinas.

A atrazina, à semelhança do que se verifica para outras s-triazinas, atua por inibição da fotossíntese bloqueando o transporte eletrónico. As plantas sensíveis à atrazina sofrem de clorose (amarelecimento das folhas), que conduz à necrose dos tecidos. Nas espécies tolerantes à atrazina, como é o caso do milho, o herbicida é eficientemente metabolizado em formas não tóxicas (Prade et al., 1998).

A atrazina é um composto de síntese química, registrado em 1958 pela empresa CIBA-GEIGY. O seu uso intensivo e mobilidade nos solos têm contribuído para que este seja um dos pesticidas mais frequentemente detectados em águas de superfície e subterrâneas, quer na Europa (Van Maanen et al., 2001; Cerejeira et al., 2003) , quer nos Estados Unidos e Canadá (Graymore et al., 2001; Boyd, 2000).

Este herbicida está ainda classificado como um agente tóxico, um desregulador hormonal (Friedmann, 2002) e um agente carcinogénico da classe C, na qual estão incluídos compostos potencialmente cancerígenos para o homem (Biradar et al., 1995).

Após ser aplicado numa cultura, um pesticida estará envolvido em diferentes processos representados na Figura 2. Uma parcela do pesticida vai se evaporar e outra sofrerá degradação química ou biológica na superfície do solo. Após uma chuva, o pesticida pode escoar pela superfície ou penetrar no solo. No processo de percolação o solo funciona como um filtro da água que o percola. Durante a sua descida o pesticida estará envolvido em vários processos, como por exemplo, captação pelas raízes das plantas, adsorção nas frações mais ativas do solo (argila e matéria orgânica), assim como degradação microbiológica e química, diminuindo assim as chances do pesticida chegar ao lençol freático.



Figura 3: Processos determinantes da mobilidade do pesticida no solo e na zona não saturada. Ribeiro et al., 2007.

O potencial de contaminação do lençol freático por um pesticida depende da mobilidade e da persistência deste no solo. Neste sentido, a avaliação da mobilidade de pesticidas no solo pode envolver aproximações diretas ou indiretas. Estimativas diretas envolvem o estudo do comportamento do pesticida aplicado no solo. Já as estimativas indiretas são baseadas na medida de parâmetros que utilizam modelos para avaliação do potencial de lixiviação dos pesticidas. Esses modelos são representações físicas, conceituais ou matemáticas da realidade.

A investigação das estimativas diretas tem sido realizada estudando-se o comportamento dos pesticidas no solo, seja pelo estudo de lixiviação, sorção no solo e persistência (determinação do tempo de meia-vida do pesticida no solo) (Laabs et al., 2002). Estes estudos podem ser realizados tanto em laboratório como no campo.

Os estudos de lixiviação têm sido realizados em laboratório com colunas de lixiviação de solo, desestruturado e não desestruturado, e com lisímetros, instalados no campo ou em laboratório. Lisímetro é definido como contêiner inserido no solo, cheio do mesmo solo do local e com vegetação, representando o ambiente do campo, sendo utilizados dois tipos básicos: natural (perfil do solo) ou preenchido pela matriz (solo desestruturado) com drenagem livre ou controlada por sucção (Winton e Weber, 1996). Em estudos deste tipo, as

concentrações dos pesticidas são determinadas no lixiviado durante o experimento e nas diferentes camadas do solo, no final do experimento. Embora a maioria dos estudos seja realizada em laboratório, as colunas de solo, desestruturadas e não desestruturadas, podem ser mantidas sob condições naturais (temperatura, pluviosidade e radiação solar).

A atrazina apresenta uma tendência à lixiviação moderada num latossolo vermelho-amarelo. O estudo foi feito em campo no Município de Cuiabá, no estado de Mato Grosso do Sul (Laabs et al., 2000). A moderada tendência à lixiviação observada para a atrazina neste solo pode ser atribuída, em parte, ao seu elevado teor de carbono orgânico. O teor de matéria orgânica é suposto como sendo o fator mais importante que correlaciona a sorção do pesticida em solos para compostos neutros e fracamente ionizáveis (Oliveira et al., 2001; Inoue et al., 2006).

A avaliação da lixiviação de pesticidas por meio de modelos tem sido proposta como estágio inicial para indicar o potencial do impacto dessas substâncias no ambiente, podendo ser aplicados em avaliações de risco de contaminação da água subterrânea por pesticidas (Paraíba et al., 2003; Gustafson, 1989). Essas técnicas contemplam, isoladamente ou em conjunto, parâmetros que influenciam no transporte da molécula de pesticida do solo para água subterrânea. Tais parâmetros são: propriedades do pesticida (solubilidade, pressão de vapor, coeficiente de adsorção normalizado em relação ao teor de carbono orgânico do solo (K_{oc}) e coeficiente de partição octanol/água (K_{ow})), fatores ambientais (clima, textura e conteúdo de água do solo), características do solo (teor de argila, teor de carbono orgânico), características da paisagem (topografia e presença de sistemas de drenagem e redes de entrada de escoamento de águas superficiais) e práticas de manejo agrícola como a seleção da cultura e o método de aplicação do pesticida (Correia et al., 2007). Na Tabela 1 são apresentadas algumas das propriedades físicas da atrazina.

Embora os modelos não reflitam exatamente a realidade, eles são ferramentas valiosas para avaliações simplificadas do comportamento dos pesticidas no ambiente. Alguns modelos vêm sendo utilizados juntamente com sistemas de informações geográficas em escala regional, para avaliar, de forma preliminar, a vulnerabilidade de contaminação da água subterrânea por fontes de poluição não pontuais, como os pesticidas (Pickus e Hewitt, 1992).

Tabela 1: Propriedades físicas e químicas da Atrazina.

Propriedade	Informação
Peso Molecular	215,69 g mol ⁻¹
Temperatura de Fusão	173-175 °C
Peso específico	1,23 g/cm ³ (22 °C)
Solubilidade a 22°C	Solúvel em água (34.7 mg L ⁻¹)
a 25°C	Solúvel em acetato de etila (24 g L ⁻¹), acetona (31 g L ⁻¹), diclorometano (28 g L ⁻¹), etanol (15 g L ⁻¹), tolueno (4 g L ⁻¹), n-hexano (0,11 g L ⁻¹), e n-octanol (8,7 g L ⁻¹)
a 27°C	Solúvel em n-pentano (360 mg L ⁻¹), éter dietílico (12.000 mg L ⁻¹), metanol (18.000 mg L ⁻¹), acetato de etila (28 000 mg L ⁻¹), clorofórmio (52.000 mg L ⁻¹), e dimetilsulfóxido (183.000 mg L ⁻¹)
Coefficientes de partição	
LogK _{ow}	2,60; 2,71
LogK _{oc}	1,96; 1,97; 2,98; 3,38; 2,18; 2,53; 2,33
Pressão de vapor a 25°C	2,89 X 10 ⁻⁷ mmHg
Constante da Lei de Henry a 25°C	2,96 x 10 ⁻⁹ atm m ³ mol ⁻¹
pK _a	1,68
<i>Constante cinética da reação de hidrólise</i>	2,735 X 10 ⁻¹¹ cm ³ moléculas ⁻¹ seg ⁻¹

Fonte: AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR).

Os processos de adsorção e dessorção (sorção), que ocorrem entre os pesticidas e as partículas do solo são dois dos fatores que regulam a lixiviação dos pesticidas e, conseqüentemente, a contaminação das águas superficiais e subterrâneas. Esses processos variam conforme as características dos pesticidas e do solo, influenciando ainda na atividade biológica, persistência e mobilidade. Estudos de sorção (adsorção/dessorção) fornecem valores dos coeficientes de distribuição do pesticida entre as partículas e a solução do solo

(K_d). Esses valores são específicos para uma determinada molécula, sendo normalmente relacionados com as propriedades do solo testado.

A adsorção no solo da atrazina é considerada moderada e é influenciada pelo teor de carbono orgânico (TCO) e de argila do solo, assim como pelo pH (Oliveira et al., 2001; Inoue et al., 2006).

Herbicidas conhecidos por serem quimicamente bases fracas, como por exemplo, as triazinas, aparecem predominantemente protonados em solos com pH menor que o seu valor de pK_a . O aumento da sorção em baixos valores de pH do solo é atribuído ao aumento da formação do cátion da triazina. Como o pK_a da atrazina (1,7) é muito mais baixo que o pH normalmente encontrado nas amostras de solo, a fração molecular é a predominante, o que explica a pouca dependência do K_d com o pH observada em vários trabalhos (Oliveira et al., 2001; Inoue et al., 2006).

Os valores de K_d e K_{oc} da base fraca atrazina calculado em seis tipos diferentes de solos brasileiros encontraram-se na faixa de 0,51-10,53 L kg⁻¹ e de 61-280 L kg⁻¹, respectivamente (Oliveira et al., 2001).

Isotermas de adsorção da atrazina em solos são bem descritas pelo modelo de Freundlich. Valores do coeficiente N no modelo de Freundlich, inferiores a 1, têm sido observados em diferentes trabalhos (Inoue et al., 2006; Nakagawa et al., 1995; Celis et al., 1998). Tais valores indicam que com o aumento da concentração inicial do pesticida em solução a percentagem deste adsorvida no solo diminui. Isto pode ser explicado pelo aumento da dificuldade em chegar a pontos (partículas coloidais) de adsorção quando a concentração do pesticida aumenta. De acordo com Sonon e Schwab, (1995) outros mecanismos podem ser responsáveis por valores de $N < 1$, como por exemplo, a diminuição do número de sítios disponíveis para adsorção, o tipo de sítio disponível para a adsorção ou a combinação de ambos os mecanismos.

Para comparar os pesticidas baseando-se em seu potencial de lixiviação foi definido um parâmetro, em função do K_{oc} e o tempo de meia vida do pesticida no solo ($t_{1/2}$), conhecido como índice de GUS (Groundwater Ubiquity Score) (Gustafson, 1989). Apesar do relativamente elevado valor de K_{oc} da atrazina ela é classificada como lixivante em vários solos brasileiros estudados, devido a seu elevado tempo de meia vida, e somente seria classificada como não-lixivante se o $t_{1/2}$ fosse menor que 6,5 dias (Oliveira et al., (2001). Valores de $t_{1/2}$ da atrazina no solo para climas temperados são altos, por exemplo segundo Hornsby et al., (1996), 60 dias e segundo Tomlin (2000), 77 dias. Todavia, em clima tropical, a degradação da atrazina e de outros pesticidas é mais rápida, provavelmente

devido à maior degradação biológica e química pela maior temperatura do solo. Adicionalmente, um pesticida com um elevado valor de pressão de vapor terá perdas por volatilização maiores em climas tropicais do que em climas temperados (Laabs et al., 2000).

A metodologia proposta por Meeks e Dean (1990) define o parâmetro Índice Potencial de Lixiviação (IPL), para avaliar o risco de contaminação das águas subterrâneas por pesticidas ou por qualquer substância orgânica. No cálculo do IPL se incluem os efeitos da profundidade do nível freático, da taxa de recarga do aquífero, do coeficiente de sorção da substância química e da taxa de degradação do composto no solo.

O efeito da temperatura do solo sobre o IPL de vários pesticidas, incluindo a atrazina, foi levado em conta por Paraíba et al., 2003. Foi considerado o efeito que a temperatura do solo tem sobre a taxa de degradação dos pesticidas, o coeficiente de partição ar-água e o coeficiente de partição água-solo. Estes três parâmetros são componentes dos fatores de atenuação e retardamento, assim como do IPL, e contribuem para determinar o comportamento dos pesticidas no meio ambiente. As equações de Arrhenius, van't Hoff e Clausius-Clapeyron foram usadas para estimar o efeito da temperatura do solo na taxa de degradação do pesticida, o coeficiente de partição ar-água e o coeficiente de partição água-solo, respectivamente. Este modelo classifica o potencial de lixiviação da atrazina como "alto" em um solo do tipo neossolo quartzarênico órtico e "baixo" num solo do tipo latossolo vermelho distrófico, ambos solos brasileiros.

A atrazina é um composto regulamentado desde os anos 90, tendo sido estabelecidos limites máximos para a sua detecção em águas de consumo, $3 \mu\text{g L}^{-1}$ nos Estados Unidos (USEPA, 1998) e $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ na União Européia (UE) (EEC, 1980). Na Europa a detecção de atrazina em águas de consumo em níveis superiores aos limites máximos estipulados pelo Conselho da UE levou à proibição da utilização deste herbicida em alguns países, como é o caso da França, Dinamarca, Finlândia, Alemanha, Áustria e Itália. Recentemente, em consequência de uma reavaliação dos riscos ecotoxicológicos, o Conselho da União Européia revogou a autorização das formulações fitofarmacêuticas que contêm atrazina (Diretivas 2004/248/CE do Conselho de 10 de Março de 2004). Esta decisão deveu-se ao fato de existir um risco de contaminação das águas subterrâneas com atrazina e produtos da sua degradação em concentrações que excedem os $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. Em quatro Estados-Membros da União Européia (Portugal, Espanha, Reino Unido e Irlanda), foi concedida uma prerrogativa à

diretiva comunitária (Diretiva 2004/248/CE do Conselho de 10 de Março de 2004), autorizando-se o uso de atrazina até ao final de 2007. Até à referida data a atrazina deverá ser banida do mercado da UE. No Brasil o valor de concentração máxima de atrazina permitida, em águas doces de classe 1 é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, pela Resolução Conama 357 de 2005, que estabelece os padrões de qualidade de corpos d'água superficiais. Por outro lado, a Resolução Conama 396 de Abril de 2008 estabelece que a concentração máxima de atrazina em águas subterrâneas para consumo humano é de $2 \mu\text{g L}^{-1}$, assim como de 5 e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ para a desedentação de animais e a irrigação, respectivamente.

No Brasil a atrazina ainda faz parte da lista de produtos com venda autorizada, sendo comercializada simples ou em mistura com outros herbicidas, sob várias designações comerciais (*Primestra Gold*, *Gesaprim*, entre outras). Também no Brasil a atrazina é um dos pesticidas detectados em águas superficiais e subterrâneas de regiões agrícolas.

A ocorrência ou não dos pesticidas clorpirifós, imidacloprid, atrazina, simazina, e clomazone em três bacias de drenagem durante a cultura de tabaco no estado brasileiro de Rio Grande do Sul foi conferida por Bortoluzzi et al., 2007. Amostras de água foram coletadas em quatro poços abastecedores de água para o consumo humano e em quatro canais de drenagem ou córregos de água, em cada uma das três bacias de drenagem estudadas. As amostras foram coletadas entre os anos 2001 e 2002 em diferentes estágios do cultivo do tabaco com o objetivo de determinar o nível destes poluentes nas águas ao longo do tempo. A atrazina foi encontrada em um dos poços e em um dos corpos de água superficial coletada em novembro de 2001, correspondente à primavera, época em que as plantas de tabaco estão em crescimento (primavera e verão), requerendo intensos tratamentos com fertilizante e pesticidas para obter folhas de qualidade. A faixa de concentração de atrazina encontrada foi 0,13 - $0,82 \mu\text{g L}^{-1}$.

Os pesticidas encontrados nos corpos d'água analisados demonstram que existe problema de contaminação nas bacias de drenagem estudadas. Considerando o limite de concentração em água para consumo humano, de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, para qualquer pesticida e, de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, para a concentração total de pesticidas e seus subprodutos estabelecidos pela União Européia, podemos observar que várias das fontes de água analisadas neste trabalho não podem ser consumidas (Bortoluzzi et al., 2007).

A atrazina é considerada de pouco a moderadamente tóxica para os humanos e animais. Ela pode chegar ao sangue por via oral, pela absorção através da pele e por inalação. Os sintomas do envenenamento incluem dor abdominal, diarreia e vômitos, irritação nos olhos, irritação nas mucosas das membranas e possível irritação da pele (Hallenbeck e Cunningham-Burns 1985). Em doses muito altas, ratos mostram excitação seguida de depressão, diminuição da respiração, falta de coordenação, espasmos musculares e hipotermia (Hayes e Laws 1990). Após o consumo de grandes doses por via oral, os ratos sofrem de fraqueza muscular, hipoatividade, dificuldade para respirar, prostração, convulsão e morte (OHS MSDS 1991).

Quarenta por cento dos ratos que receberam doses orais de 20 mg/kg/dia durante 6 meses morreram com sinais de angústia e paralisia das extremidades. Foram observados mudanças morfológicas e bioquímicas no cérebro, coração, fígado, pulmões, rins, ovários e órgão endócrinos (USGS 1991).

A Agência Norte-americana de Proteção Ambiental classifica a atrazina como possível carcinogênico porque tem causado câncer em ratos que receberam altas doses durante suas vidas (USEPA 1998a).

A atrazina é ligeiramente tóxica em pássaros. A LD₅₀ da atrazina para o pato real é maior do que 2,0 mg/kg. A LD₅₀ é a dose de atrazina que resulta letal para 50% da população em teste. O LD₅₀ trata-se de um parâmetro toxicológico para determinar se uma substância é tóxica ou não para uma determinada espécie. Quanto maior a dose que será letal, menos tóxica é considerada a substância.

A atrazina é pouco tóxica para os peixes e para animais aquáticos em geral. A atrazina acumula-se no cérebro, vesícula biliar, fígado e intestino. Os peixes podem acumular atrazina até uma concentração 11 vezes a concentração da água onde o peixe vive. Isto é um baixo nível de bioacumulação. A atrazina é facilmente degradada.

Foram feitas a quantificação da atrazina e seus metabólitos desisopropilatrizona (DIA) e desetilatrizona (DEA), assim como dos herbicidas simazina, metribuzim, metolacoloro e trifluralina em 5 amostras de águas superficiais e 28 de águas subterrâneas, em pontos usados para abastecimento de água para consumo humano, em Primavera do Leste, Mato Grosso em dezembro de 1998. O nível mais elevado encontrado nas amostras de água foi 1,732 µg L⁻¹, de metolacoloro, enquanto o herbicida encontrado com maior frequência foi o metribuzim. Por outro lado, a DEA foi encontrada em seis ocasiões e a atrazina em quatro. A concentração máxima detectada de atrazina

foi $0,063 \mu\text{g L}^{-1}$, entretanto, a concentração máxima encontrada do metabólito DEA foi de $0,206 \mu\text{g L}^{-1}$, valor que torna esta água inapropriada para consumo humano, segundo as normas que regem a qualidade da água da União Européia. O metabólito DIA não foi achado nas amostras de água. Este resultado se explica porque o grupo etila é preferencialmente removido do anel triazínico em relação ao grupo isopropil, portanto, o DEA é mais estável (Dores et al., 2006).

Embora sejam ainda muito poucos os estudos realizados no Brasil com relação ao monitoramento de águas subterrâneas e superficiais, observa-se que, nos últimos anos, o número de trabalhos de quantificação de pesticidas em águas tem aumentado, representando um avanço substancial no conhecimento da qualidade dos recursos hídricos subterrâneos, incentivando a sua preservação.

3.3.

Tecnologias para a remoção de poluentes do solo e das águas subterrâneas.

Durantes as décadas passadas, várias soluções inovadoras para a remoção eficiente de contaminantes do solo têm sido investigadas e, acredita-se que elas ajudarão a solucionar a poluição do solo e das águas subterrâneas. Apesar de inúmeros experimentos de laboratório considerados animadores, ainda não existe um número abundante de técnicas empregadas com sucesso para o tratamento *in situ*. Para o tratamento *in situ* de solos é consenso que não deve haver uma única tecnologia universal de despoluição. Contrariamente, se deve desenvolver e aplicar diversas técnicas ou combinações delas para diferentes situações de remediação de solos (Ostrom et al., 1999).

Novas tecnologias estão em processo de desenvolvimento e implementação na área de tratamento de solos e aquíferos, assim como tem aumentado o interesse entre os cientistas e profissionais das indústrias também neste sentido.

Para os contaminantes presentes na zona não saturada é comum o uso de processos de extração a vácuo de gás do solo para remoção de componentes voláteis (SVE- Soil Vaporation Extraction). O sucesso desta tecnologia depende, sobretudo, da pressão de vapor do contaminante. A tecnologia de aeração *in situ* ou *air sparging* (AIS) também permite tanto a extração de contaminantes na zona saturada como da não saturada do subsolo. Semelhante ao sistema de aeração de solo (AIS), a bioaeração *in situ* ou *bioventing* é acompanhada da

injeção contínua de pequeno volume de ar no solo impactado. O principal objetivo desse sistema, no entanto, é o incremento das taxas de biodegradação aeróbica dos contaminantes dissolvidos. É utilizado, em particular, em sítios contaminados por hidrocarbonetos do petróleo e certos compostos clorados (Österreicher-Cunha et al., 2004).

Para os contaminantes dissolvidos na zona saturada, as alternativas de remediação mais comuns são baseadas em tecnologias tais como:

1) Mobilização

- Bombeamento e tratamento (*Pump and treat*);
- Aeração *in situ* (Air sparging);
- Lavagem de solo e re-injeção (recarga artificial).

2) Tecnologias de imobilização

- Barreiras de contenção física pouco permeáveis;
- Vitrificação *in situ* (tecnologias térmicas);
- Encapsulamento e solidificação.

3) Processos de transformação

- Bioremediação *in situ*;
- Processos de oxidação química;
- Processos térmicos ;
- Barreiras físicas permeáveis reativas.

Sistemas convencionais do tipo bombeamento e tratamento são baseados na extração de águas contaminadas do subsolo e tratamento *ex situ* de efluentes para satisfazer critérios ambientais pré-estabelecidos. É um dos métodos mais comuns no tratamento de aquíferos contaminados (Chang et al., 2007). O tratamento da água pode ser realizado por diferentes processos como sistemas de “air stripping” para remoção dos compostos voláteis, carvão ativado para constituintes dissolvidos e sistemas biológicos para poluentes biodegradáveis. Os sistemas de extração hidráulica são desenvolvidos para evitar o alastramento da pluma dissolvida, permitindo assim a restauração do aquífero com a remoção da massa contaminada.

O sistema de extração de gás do solo (SVE) remove contaminantes orgânicos do meio não saturado através da aplicação de vácuo e indução de

uma corrente de ar. O sistema de aeração *in situ* ou air sparging (AIS), por outro lado, utiliza ar injetado para remover os compostos voláteis. Entretanto, ao contrário do sistema SVE, pode ser aplicado em ambos horizontes saturados e não-saturados. O sistema de aeração *in situ* pode também favorecer a biodegradação aeróbica de determinados compostos por incrementar a quantidade de oxigênio dissolvido nas águas do aquífero (biosparging).

Tecnologias alternativas adicionais também podem promover uma melhoria nas taxas de extração de massa do subsolo. A adição de surfactantes através da lavagem de solo, por exemplo, reduz a tensão superficial entre os contaminantes e a água, promovendo a mobilização da fase residual e imiscível a ser extraída. A re-injeção de águas tratadas, por outro lado, pode aumentar a quantidade de contaminantes extraída por volume de água bombeada, com a elevação dos gradientes hidráulicos na região. As águas reinjetadas também aceleram o processo de dissolução dos contaminantes, bem como de outros mecanismos, como a dessorção ou processos de oxidação, quando agentes químicos apropriados são introduzidos no meio. Quando os poluentes são mobilizados, eles podem ser facilmente removidos através do sistema hidráulico já existente.

Há também as tecnologias de remediação que promovem a destruição ou transformação dos contaminantes *in situ*, tanto biologicamente como através de procedimentos químicos, com o bombeamento de quantidades mínimas de fluidos. Os processos de biorremediação *in situ* estimulam microorganismos nativos do solo, em particular as bactérias, para degradar os contaminantes. As condições necessárias para o desenvolvimento das bactérias no subsolo incluem a existência de receptores de elétrons – oxigênio, nitrato, sulfato ou compostos orgânicos – de nutrientes – nitrogênio, fósforo - e de substratos – matéria orgânica ou composto orgânico a ser degradado. A introdução do oxigênio em águas subterrâneas para promover a biodegradação aeróbica, pode ser realizada através dos sistemas de aeração *in situ* ou através da adição de soluções de peróxido de hidrogênio no meio.

O processo de atenuação natural monitorada (ANM) em águas subterrâneas, baseado nos princípios naturais de degradação *in situ*, resulta da interação de uma série de mecanismos no subsolo que são classificados como “destrutivos” ou “não-destrutivos”. As biodegradações aeróbica ou anaeróbica são consideradas os processos mais relevantes para a redução da massa de contaminantes no subsolo. Processos de atenuação não-destrutivos, por outro lado, incluem a dispersão, diluição (por recarga), volatilização e adsorção nas

partículas do solo. Embora seja uma alternativa adicional para o tratamento de aquíferos contaminados, essa tecnologia normalmente demanda um maior período de tempo para atingir os critérios de tratamento estabelecidos para o sítio (Palmer e Puls, 1994).

As tecnologias de oxidação química, por outro lado, utilizam compostos químicos para transformar os contaminantes *in situ*, através de reações de oxidação - redução, convertendo-os em formas não tóxicas na maioria dos casos. Agentes oxidantes possíveis incluem o permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio e o ozônio. Os agentes redutores podem incluir o ferro metálico, zinco e o sulfato ferroso (Casero et al., 2000).

O aumento da taxa de extração de fluidos orgânicos e imiscíveis (NAPLs) de solos e águas subterrâneas também pode ser realizado através de processos térmicos, que aumentam a temperatura do solo e das águas subterrâneas. Existe uma variedade de métodos *in situ* que podem introduzir energia térmica no subsolo, incluindo a injeção de ar ou de água aquecida, injeção de vapor, eletrocinese, aquecimento por frequência de rádio e processos de dessorção térmica. Todas essas tecnologias permitem uma maior extração de contaminantes em função, principalmente, do aumento das taxas de transferência de massa da fase livre do NAPL para fase gasosa ou fase dissolvida na água (Nobre e Thomson, 1993). Os processos térmicos já se mostraram bastantes eficazes na remoção de contaminantes residuais de difícil eliminação através dos métodos convencionais. O sistema de injeção de vapor no solo é um dos processos térmicos mais utilizados na área de remediação de solos (Kaslusky e Udell 2005).

Há também as tecnologias de contenção física, que promovem tanto o isolamento de fontes secundárias quanto o controle de migração de plumas de contaminação. O principal objetivo da contenção é tentar reduzir, de imediato, o risco associado com um derramamento em larga escala. As águas subterrâneas e os solos contaminados podem ser fisicamente isolados por meio de barreiras de reduzida permeabilidade como, por exemplo, as paredes diafragmas plástico (Nobre e Nobre 1997). Esses sistemas são, freqüentemente, acoplados a um sistema de contenção hidráulica, de forma a impedir o escape de águas contaminadas, além de evitar a difusão de contaminantes através da barreira permeável.

Processos de imobilização adicionais incluem a solidificação e o encapsulamento, que consistem em processos de remoção de águas dos resíduos e/ou mudança de suas estruturas químicas de modo a torná-lo inerte. A

vitrificação é também uma técnica de imobilização onde o resíduo é submetido a temperaturas elevadas (1600 a 2000 °C) para sua inertização. O resultado é um material vítreo e cristalino, quimicamente estável e resistente à lixiviação (Colombo et al., 2003).

Barreiras permeáveis reativas (BPRs) têm sido estudadas e utilizadas nas últimas décadas para a remediação de aquíferos, uma vez que possibilitam a degradação ou imobilização *in-situ* dos contaminantes durante o deslocamento da pluma, através de porções reativas construídas na própria barreira física (Gavaskar et. al., 1998; Gusmão et al., 2002).

A eliminação de fontes de DNAPL, quando existentes, deve ser executada através de técnicas apropriadas, de forma concomitante aos processos de remediação de subsolo, descritas acima. Conforme já tratado, as técnicas de redução/eliminação de fonte acopladas aos processos de remediação possibilitam a restauração do sítio de forma mais otimizada.

3.4. Barreiras permeáveis reativas (BPRs).

A tecnologia mais freqüentemente usada para a remediação de águas subterrâneas tem sido a de bombeamento da água e seu tratamento na superfície (*pump and treat*). As limitações da tecnologia de “bombeamento e tratamento” são reconhecidas, embora continue sendo útil na remediação de alguns cenários (Mackay et al., 2000).

Uma das soluções inovadoras mais promissoras é o uso de BPRs preenchidas com um material reativo para interceptar e destruir plumas de poluentes em águas subterrâneas. A barreira no aquífero é construída retirando o material do aquífero, abrindo uma espécie de trincheira de 1-2 m de largura que é preenchida com o meio reativo. A barreira formada intercepta a pluma de água subterrânea contaminada que deve fluir através da barreira tipicamente sob seu gradiente natural, gerando um sistema de tratamento passivo. Enquanto os contaminantes se movem através da zona reativa, eles são imobilizados ou transformados química e/ou biologicamente em outros compostos menos tóxicos, ou mais facilmente degradáveis, para assim alcançarem concentrações de poluentes não tóxicas a jusante da barreira. A BPR é uma barreira para os poluentes, mas não para fluxo de água subterrânea, o qual deve ser o menos possível alterado.

Muitas combinações de meios reativos podem ser imaginadas para serem usadas nas BPRs e muitos meios e misturas de meios tem sido investigados para uma variedade de poluentes (McMahon et al., 1999; Vidic e Pohland, 1996; Benner et al., 1997). O ferro metálico é o meio reativo mais comum na maioria das aplicações de campo. Sucata de ferro é um material que não é caro e pode ser obtido em forma granular na quantidade necessária (Powell e Powell, 1998). O ferro tem a capacidade de reduzir espécies inorgânicas oxidadas e remover átomos de halogênio de compostos hidrocarbonados. As barreiras reativas de ferro dependem da corrosão deste metal para se concretizar as reações anteriores. Por exemplo, as plumas que contem íon cromato ($\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$) são reduzidas de Cr(VI) a Cr(III) que podem precipitar, *in situ*, como hidróxido de cromo (III). As plumas que contêm hidrocarbonetos halogenados com maior massa específica que a água (DNAPLs) podem ser desalogenadas. Alguns dos hidrocarbonetos halogenados são etenos clorados como o percloroetileno (PCE), tricloroetileno (TCE), dicloroetileno (DCE) e cloreto de vinila (VC). Esse processo ocorre quando acontece a transferência de elétrons do ferro para o halocarboneto na superfície do ferro, resultando na substituição do alogênio pelo hidrogênio, produzindo no final eteno e etano que podem ser mineralizados por meio da biodegradação.

As barreiras reativas podem ser significativas na despoluição de águas subterrâneas, pois as fontes da contaminação de DNAPL, como as regiões onde há saturação residual, com frequência não podem ser localizadas e podem gerar uma pluma contínua de halocarboneto dissolvido. Mesmo que essa pluma possa ser comumente controlada pela tecnologia de bombeamento e tratamento, os sistemas requerem manutenção intensa e contínuo consumo de energia.

As BPRs também são desenhadas para o controle de plumas, mas com significativas diferenças da técnica anterior. A técnica de barreiras é um procedimento *in situ* que pretende operar de forma totalmente passiva, sem levar o poluente para a superfície, e que deve funcionar durante anos sem ou com pouca manutenção (Vogel et al., 1999).

Embora simples como conceito, ainda existem incertezas para a ciência e a tecnologia em relação à seleção do material reativo para diferentes contaminantes, ao desenho, instalação, e monitoramento destes sistemas no subsolo.

Todas as BPRs têm sido desenhadas e implementadas a partir de resultados de ensaios de batelada e coluna feitos em laboratório usados para

testar os possíveis materiais de composição da barreira e a cinética da remoção do poluente.

Estes dados são usados em conjunto com a informação específica do sítio de estudo, como velocidade das águas subterrâneas, tipo de contaminante e concentração, e fluxo de massa total do contaminante que requer ser tratado.

A necessidade de estudos de viabilidade depende primeiramente dos poluentes presentes, de sua concentração e das condições geoquímicas do sítio. Para contaminantes que tem uma extensa base de dados de taxas de remoção (TCE ou cromato em ferro granular, por exemplo) esses dados podem ser usados para propósitos de desenho e os ensaios de viabilidade podem ser potencialmente omitidos. Quando há mistura de contaminantes, as condições geoquímicas dos sítios são diferentes dos previamente testados. Quando misturas reativas ou zonas seqüenciais de material reativo são propostas, os testes de viabilidade podem ser altamente instrutivos e são fortemente recomendados. Os estudos de viabilidade em laboratório podem ser usados para comparar a reatividade e a longevidade do material reativo sob condições uniformes e controladas, assim como para estimar o tempo de meia vida ($t_{1/2}$) do poluente quando reage com o material reativo, informação útil para o desenho da BPR. Adicionalmente, experimentos a diferentes temperaturas permitem a determinação da dependência da taxa de reação com a temperatura. Esta dependência pode ser descrita pela expressão de Arrhenius, possibilitando a predição da constante de taxa da reação de interesse, em uma faixa de temperatura.

Os ensaios de viabilidade devem ser realizados primeiro em água destilada e depois usando a água subterrânea da pluma a tratar. A degradação de contaminantes orgânicos com um oxidante como o ozônio é influenciada pela presença, em solução, de outras substâncias, que também reagirão com ozônio. Deve-se estar atento para não modificar o potencial redox da água subterrânea usada no estudo. Para isto, é requerido uma amostragem e um armazenamento apropriado no campo e na hora da transferência da água das garrafas de coleta de campo para os reservatórios que os carregam durante os ensaios. Os possíveis efeitos da estocagem da amostra no potencial redox podem ser avaliados comparando os valores de pH, oxigênio dissolvido, e potencial redox (Eh) antes dos ensaios de batelada e de coluna com os de campo.

3.4.1.

Barreiras permeáveis reativas eletrolíticas com produção de ozônio *in situ* - uma alternativa para remediação dos aquíferos.

Entre os diferentes meios reativos estudados para serem implementados nas BPRs existe um que chama a atenção por suas vantagens e originalidade: a chamada barreira permeável eletrolítica (barreira-e). Esta tecnologia foi desenvolvida na Universidade Estadual de Colorado, na cidade de Fort Collins, Estados Unidos, e utiliza a eletrólise controlada como via de transformação do composto orgânico alvo (Wani et al., 2006; Gilbert e Sale, 2005; Petersen et al., 2007).

A barreira-e consiste em um par de eletrodos paralelos, próximos um do outro colocados no subsolo transversalmente ao fluxo de água para interceptar a pluma contaminada. Um esquema deste sistema é apresentado na Figura 4. A aplicação de um potencial entre os eletrodos induz reações de oxidação no ânodo (positivo) e reações de redução no cátodo (negativo).

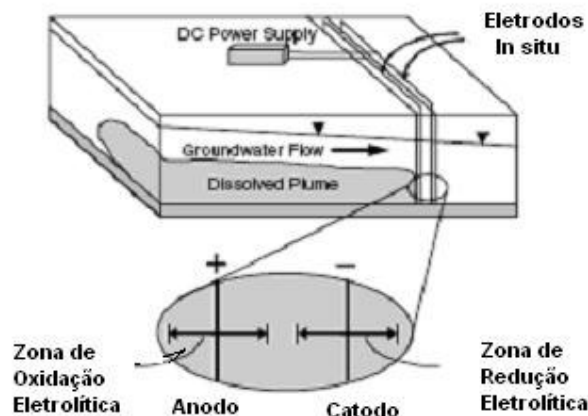


Figura 4. Esquematização da barreira eletrolítica. Adaptado de Wani et al., (2006).

A barreira eletrolítica oferece as seguintes vantagens: o processo de tratamento é ambientalmente benigno, na medida em que não são introduzidos agentes químicos; os custos associados à energia elétrica com a operação são considerados baixos (Sale et al., 2005). A energia elétrica pode ser obtida a partir de células solares fotovoltaicas, a taxa de transformação química pode ser modificada ajustando a corrente/potencial aplicada; a remoção de precipitados inorgânicos pode ser feita invertendo a polaridade dos eletrodos (CaCO_3).

As BPRs que utilizam ferro como material reativo têm certas limitações que podem ser superadas com as barreiras eletrolíticas. Um exemplo dessas

limitações é a diminuição da reatividade da barreira como consequência da formação de precipitados de hidróxido de ferro. Adicionalmente, as BPRs que utilizam ferro como material reativo têm aplicação restrita a determinados compostos orgânicos clorados (Klausen et al., 2003).

A degradação dos explosivos 2,4,6-trinitrotolueno (TNT) e 1,3,5-trinitro-1,3,5 triazina (RDX) em colunas horizontais contendo um par de eletrodos de Ti/IrO₂-TaO₅ foi estudada por Gilbert e Sale (2005). Os experimentos foram realizados aplicando três valores de potencial elétrico entre os eletrodos (5, 10 e 15 V). A influência sobre a degradação do efluente que tem a seqüência dos eletrodos (anodo-catodo; catodo-anodo) foi verificada. No ensaio com seqüência oxidação-redução houve um resultado de 97% de TNT e 93% de RDX transformados. Não foi observada acumulação significativa de intermediários durante esta seqüência. Remoções de 90% de TNT e 40% de RDX foram alcançadas no reator com seqüência redução-oxidação.

A Oxidação Química *In Situ* (OQIS) é uma técnica de remediação de solos e água subterrânea que pode ser aplicada em variados tipos de solos e utilizada para tratar compostos orgânicos voláteis incluindo DCE, TCE, PCE e benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), assim como compostos orgânicos semivoláteis, incluindo pesticidas, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) e compostos policlorobifenilos (PCBs). Oxidantes como peróxido de hidrogênio (H₂O₂), permanganato de potássio (KMnO₄) e ozônio (O₃) são aplicados. O mecanismo de degradação acontece principalmente através do radical hidroxila que é capaz de oxidar com maior velocidade os compostos orgânicos refratários. Algumas das vantagens e limitações da OQIS são mostradas na Tabela 3. As características de vários oxidantes usados na tecnologia OQIS são apresentadas na Tabela 4.

O ozônio é um poderoso oxidante e comumente tem sido utilizado na remediação de hidrocarbonetos e solventes clorados (Lim et al., 2002). O ozônio se degrada em oxigênio, promovendo assim a biodegradação. O tratamento com ozônio em conjunto com peróxido de hidrogênio e o reagente de Fenton (Goi et al., 2006) também tem sido examinado.

Nos sistemas de remediação de solos e águas subterrâneas o ozônio é introduzido por injeção no solo ou no aquífero contaminado por meio de uma tubulação. A solubilidade do ozônio e sua concentração no fluxo de gás de injeção são variáveis de grande importância na velocidade do tratamento. Uma alternativa diferente para introduzir o ozônio dentro do sistema aquático contaminado, sem haver necessidade de injeção do gás, é através da eletrólise

da água. Introduzindo no aquífero dois eletrodos paralelos entre si e transversais à direção do fluxo de água natural do aquífero, aplica-se uma diferença de potencial apropriada para produzir ozônio.

Tabela 2. Vantagens e limitações do método de oxidação química *in situ*.

Vantagens	Limitações
<ul style="list-style-type: none"> • Tratamento Rápido. • Capacidade de degradação dos poluentes incluindo substâncias inócuas como dióxido de carbono, água, e cloreto. • Os oxidantes podem ser injetados, atingindo maiores profundidades do que as alcançadas com os métodos que requerem escavação. • Adequado para o tratamento de compostos recalcitrantes e diversos efluentes. 	<ul style="list-style-type: none"> • Limitadas informações sobre o histórico operacional. • A escolha do oxidante apropriado deve ser feita dependendo das características do local e do poluente. • Possíveis ocorrências de problemas como: evolução de gases (incluindo vapores tóxicos), subprodutos tóxicos, re-solubilização de metais, redução da biomassa. • Substâncias como: matéria orgânica natural e compostos inorgânicos reduzidos (como ferro e manganês) podem exercer demanda do oxidante

Adaptado de Thiruvengkatachari et al., (2008).

A produção de ozônio por via eletroquímica tem uma vantagem em relação ao sistema de injeção de gás. O diâmetro das bolhas dos gases produzidos no anodo e catodo durante a eletrólise da água é da ordem 20-40 μm (Burn et al., 1997), enquanto que os sistemas injetores de gás no solo e água subterrânea normalmente utilizados produzem bolhas na faixa de 500–2000 μm (SPX Corporation, 2007). O tamanho das bolhas dos gases em contato com uma solução é um fator crítico para a solubilização delas. Tamanhos menores de bolhas aumentam a transferência de massa entre a fase gasosa e a aquosa e como consequência a concentração do gás em solução. A degradação do corante Black 5 pela ozonização é mais eficiente quando utilizado um gerador de microbolhas para dispersar o gás na solução do que quando utilizado um gerador de bolhas convencional (Chu et al., 2007). O corante Black 5 é um azo composto contendo na sua estrutura dois grupos azo ($-\text{N}=\text{N}-$). Os corantes

azos são a maior classe de corante utilizados na indústria têxtil (Chu et al., 2007).

Tabela 3 Características dos oxidantes mais comuns utilizados na tecnologia OQIS.

Características da Tecnologia	Reagente de Fenton	Permanganato	Persulfato	Ozônio
1) Estado físico para injeção	Líquido	Líquido	Líquido	Gás
2) Oxidante	$\cdot\text{OH}$	MnO_4^-	$\text{SO}_4^{\cdot 2-}$	O_3 e $\cdot\text{OH}$
3) Potencial de oxidação	2,8 V	1,7 V	2,5 V	2,07 V/2,8V
4) Subprodutos	Fe(III), O_2 , H_2O	Mn(VI)	Sulfato	Oxigênio
5) Custo do Reagente	Moderado	Moderado para KMnO_4 , alto para NaMnO_4	Moderado	Moderado
6) Incrustações	Possível	Sim, devido à formação de MnO_2	Não	Não

Adaptado de Thiruvengkatachari et al., (2008).

A produção eletroquímica de ozônio para remediar aquíferos *in situ* tem como ponto negativo a relativamente baixa condutividade das águas subterrâneas, que pode variar entre 40-500 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (Lucena et al., 2004; Lucena et al., 2004a; Mendonça et al., 1998). A baixa condutividade elétrica de uma solução aumenta sua resistência ôhmica e obriga a aplicação de maiores valores de potencial elétrico para produzir valores de correntes significativos.

Como não foram encontrados na literatura estudos da produção de ozônio eletroquimicamente *in situ* para remediação de atrazina em aquíferos, este estudo se propôs a fazê-lo em nível de laboratório.

No entanto, estudos em diferentes escalas para verificar a eficiência e o custo de remediação serão necessários para comprovar se a remediação de aquíferos a partir de ozônio produzido eletroquimicamente, *in situ*, é uma tecnologia viável de utilização no tratamento das águas subterrâneas.

3.5. Tratamento eletroquímico de substâncias orgânicas a partir de reações de oxidação.

Nos últimos anos a preocupação com os danos causados ao meio ambiente e à saúde humana pelas diversas fontes de poluição têm aumentado. Este fato pode ser constatado uma vez que as legislações vão se tornando mais exigentes ao longo do tempo. Neste sentido, a eletroquímica apresenta técnicas eficientes para prevenir e remediar problemas relacionados à poluição, causada pelos despejos de efluentes industriais, domésticos e agrícolas. Progressos recentes no desenvolvimento de métodos eletroquímicos para o tratamento e reciclagem de produtos químicos perigosos têm ocorrido (Janssen e Koene 2002, Jüttner et al., 2000).

As técnicas eletroquímicas têm sido bastante estudadas, pois apresentam uma série de vantagens em relação às outras técnicas. Os processos eletroquímicos são ambientalmente compatíveis, pois o principal reagente utilizado é o elétron, considerado limpo, e muitas vezes não é necessária a adição de um agente químico extra. Estas técnicas também são versáteis, tornando possível o tratamento de sólidos, líquidos e gases. Os processos eletroquímicos são mais eficientes do ponto de vista energético que seus equivalentes não eletroquímicos. Ademais, são seguros e seletivos, pois em muitos casos o potencial aplicado pode ser controlado para atacar seletivamente uma ligação específica, evitando assim a formação de subprodutos (Rajeshwar et al., 1994).

Compostos não biodegradáveis ou refratários não podem ser tratados biologicamente. No entanto, podem converter-se eletroquimicamente em compostos biodegradáveis para depois serem tratados biologicamente. O tratamento biológico é usado com maior frequência na purificação de efluentes devido a seu baixo custo.

As duas variantes eletrolíticas, oxidativa e redutiva, podem ser realizadas através da eletrólise direta do poluente na superfície de um eletrodo ou indiretamente pela eletrogeração de um composto redox que atua como reagente químico ou catalisador que converte o substrato em produtos menos perigosos em uma etapa seguinte. Por sua vez, o reagente redox pode ser gerado eletroquimicamente de uma maneira reversível ou irreversível (Rajeshwar e Ibanez, 1997).

Na eletrólise direta o processo de oxidação ou redução ocorre diretamente em um eletrodo inerte sem o envolvimento de outra substância. Desta forma,

geralmente se observa que a remoção do contaminante não é o processo dominante no eletrodo, ocorrendo reações colaterais, principalmente a decomposição do solvente (água). Vários compostos orgânicos presentes em efluentes têm sido tratados por meio de eletrólise direta como, por exemplo, compostos nitroaromáticos, muitos deles utilizados como explosivos (Rodgers e Bunce, 2001; Jimenez et al., 2004; Bonin et al., 2004), efluentes da indústria têxtil que contém índigo ou fenóis (Roessler et al., 2002; Comninellis e Pulgarin, 1991).

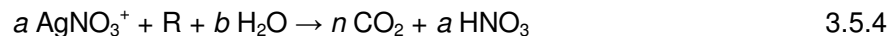
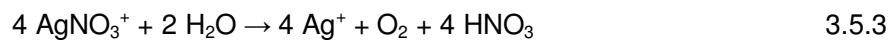
Na eletrólise indireta o reagente redox gerado atua como intermediário para transportar os elétrons entre o substrato poluente e o eletrodo. Rajeshwar e Ibanez (1997) chamam de reversível o processo de geração do intermediário quando este é reciclado dentro do processo. Por exemplo, a espécie Ag^{2+} é um poderoso agente oxidante. Esta espécie pode ser produzida pela oxidação anódica de íons Ag^+ presentes em uma solução de ácido nítrico, segundo a equação química, 3.5.1:



Em ácido nítrico um complexo marrom escuro é formado, segundo a equação 3.5.2:



Este complexo pode reagir com a água ou com um poluente oxidável (R) segundo as equações 3.5.3 e 3.5.4:



Ao final da reação a coloração marrom escura desaparece sinalizando a redução do Ag^{2+} a Ag^+ (as espécies $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$ constituem um par redox). Existem outros pares redox utilizados na mesma função. Por exemplo, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ e $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. O uso de um par redox solúvel obriga, em alguns casos, a realização de uma etapa adicional de separação líquido-líquido que pode ser indesejável. Uma abordagem alternativa consiste no uso de catalisadores inorgânicos insolúveis (BaO_2 , MnO , CuO , NiO) capazes de permanecer em

suspensão na solução e de serem oxidados a um estado de oxidação superior, para depois oxidar o poluente de interesse. Esta abordagem requer uma etapa simples de separação do sólido suspenso. Para evitar a necessidade de separação, o par redox pode ser imobilizado na superfície do eletrodo, por exemplo, CrO_3 , (Beck e Schulz, 1984).

No caso considerado anteriormente, as substâncias empregadas desempenham o papel de catalisadores. Entretanto, a eletrólise indireta também pode ser empregada em situações eletroquímicas irreversíveis que envolvem geração de espécies oxidantes potentes como cloro, íon hipoclorito, peróxido e ozônio. Durante a formação destas substâncias oxidantes tem-se detectado a presença de intermediários de curto tempo de meia vida, tais como OH^\bullet , O^\bullet , ClO^\bullet , O_2^- , e HO_2^\bullet , os quais são fortíssimos e podem atacar o substrato orgânico rapidamente, por isso seu curto tempo de vida. A transformação eletroquímica de fenol para CO_2 no tratamento de efluentes residuais, utilizando SnO_2 como anodo, envolve a produção de radical hidroxila altamente oxidante (Scott e Ibhaddon, 1993).

O mecanismo de oxidação que experimenta um poluente orgânico vai depender diretamente do material do anodo. Três casos podem ser considerados: (1) anodos em que é favorecida a formação do radical hidroxila; (2) anodos em que se verifica numa maior extensão o mecanismo de eletrólise indireta reversível, ou seja, ocorre a oxidação da substância que compõe o anodo que depois oxidará a matéria orgânica, voltando o material do anodo a seu estado inicial e (3) materiais que favorecem a formação dos oxidantes de maior tempo de meia vida, exatamente o ozônio, cloro, íon hipoclorito e peróxido de hidrogênio.

Em Comninellis (1994) se descreve o mecanismo de degradação de poluentes orgânicos junto com a evolução de oxigênio, durante a eletrólise de uma solução aquosa, empregando-se anodos classificados nos casos (1) e (2). Nos anodos do tipo (2) ocorre a conversão ou transformação eletroquímica seletiva do contaminante refratário (não biocompatível) em outras substâncias que podem ser tratadas a partir do tratamento biológico. No anodo do tipo (1) os compostos orgânicos são completamente oxidados em CO_2 e H_2O (combustão eletroquímica).

Na Figura 5 é apresentado um esquema geral da conversão/combustão eletroquímica de orgânicos em anodos de óxidos (MO_x), onde ocorre a evolução simultânea de oxigênio.

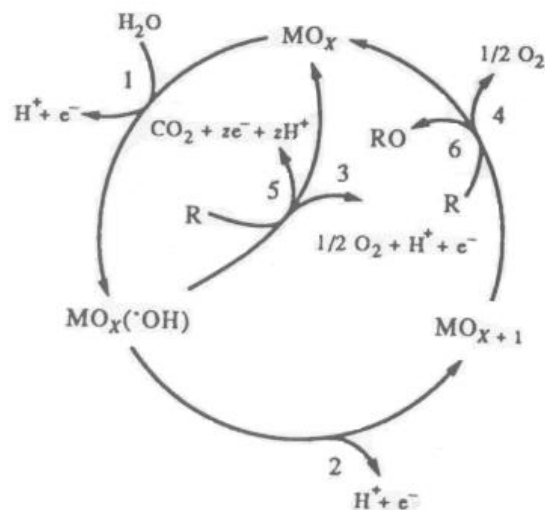


Figura 5: Esquema geral da conversão/combustão eletroquímica de orgânicos com evolução simultânea de oxigênio: (1) descarga de H₂O e (2) transição do O do OH* para o reticulado cristalino do óxido.

Nos dois tipos de anodos estudados por Comninellis (1994) a oxidação eletroquímica ocorre geralmente por meio de um mecanismo cuja primeira etapa (equação eletroquímica 3.5.5) é a descarga da molécula de água na superfície sólida do eletrodo, quando o meio é ácido ou do íon hidroxila (OH⁻). Quando o meio é básico, formam-se radicais hidroxila (OH*[•]). Esta é geralmente a etapa determinante da velocidade de reação (Vitt e Johnson, 1992; Panizza e Cerisola, 2003).



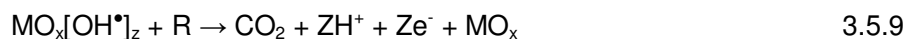
Numa segunda etapa (equação eletroquímica 3.5.6), o radical hidroxila adsorvido interage com o oxigênio presente no óxido podendo ocorrer uma transição do oxigênio do radical hidroxila adsorvido para o retículo cristalino do óxido, formando o chamado óxido superior.



Na ausência de matéria orgânica, a liberação de oxigênio gasoso pode ocorrer a partir do oxigênio fisicamente adsorvido (OH*[•]) ou do quimicamente adsorvido (MO_{x+1}), de acordo com as equações 3.5.7 e 3.5.8:



Na presença de matéria orgânica o oxigênio adsorvido fisicamente (OH^*) pode causar predominantemente a completa combustão dos orgânicos (R), equação química 3.5.9 e o oxigênio quimicamente adsorvido (MO_{x+1}) participa na transformação seletiva das substâncias orgânicas, equação 3.5.10.



Anodos de Pt, Ti/IrO₂, Ti/RuO₂ são exemplos que favorecem a transformação do tipo seletiva dos compostos orgânicos e são conhecidos como eletrodos ativos. Anodos de Ti/SnO₂, Ti/PbO₂, eletrodos de diamante dopado com ouro (DDB) favorecem a combustão eletroquímica e são conhecidos como eletrodos não ativos.

O anodo de PbO₂ não é um eletrodo que favorece a transformação seletiva dos poluentes. Ao contrário, favorece sua combustão completa por não apresentar o chumbo com um grau de oxidação superior. O anodo de PbO₂ se caracteriza por ter um elevado sobrepotencial de oxigênio, e por isso é um dos materiais anódicos mais comumente utilizados para a degradação eletroquímica de muitos poluentes. Particularmente, isto acontece quando ele está dopado com átomos de metais cujos óxidos apresentam baixos sobrepotenciais de evolução de oxigênio, melhorando a taxa de transferência do átomo de oxigênio. Os anodos de PbO₂ dopados com bismuto favorecem a cinética de oxidação de vários compostos orgânicos. O eletrodo de óxido de chumbo submerso em solução aparece hidratado e é possível que os radicais hidroxila gerados estejam mais fortemente adsorvidos na superfície do que quando adsorvidos no eletrodo de diamante dopado com boro. Este é conhecido por ter propriedades adsorptivas fracas devido à sua superfície inerte, na qual os radicais hidroxilas são fracamente adsorvidos (Panizza e Cerisola, 2003). Isto faz com que o anodo de óxido de chumbo seja muito reativo frente aos compostos orgânicos, levando à combustão completa e degradação destes pela reação de oxidação com o radical hidroxila adsorvido na superfície.

Os compostos oxidantes Cl_2 , O_2 , ClO^- , ClO_2 , O_3 e H_2O_2 , são produzidos pela destruição de radicais como OH^\bullet , O^\bullet , HO_2^\bullet e ClO^\bullet , e podem difundir para áreas mais afastadas dos eletrodos por terem um tempo de meia vida maior, continuando assim o processo de oxidação.

Gerar oxidantes eletroquímicos traz uma série de benefícios, como por exemplo: (i) controle do rendimento do produto e pureza por meio da corrente aplicada; (ii) eliminação ou minimização da geração de subprodutos químicos durante a síntese do oxidante; (iii) possível eliminação do transporte e armazenamento dos oxidantes tóxicos e perigosos devido à produção destes no sítio numa quantidade proporcional à concentração do poluente e (iv) os processos eletroquímicos podem apresentar vantagem do ponto de vista econômico em comparação com os métodos tradicionais de produção de oxidantes, especialmente quando são usados em pequena escala.

O cloro tem sido amplamente usado na desinfecção de água. No entanto, percebe-se que durante o tratamento são produzidos hidrocarbonetos clorados que podem ser carcinogênicos (Wolfe, 1990). Por esta razão o cloro vem sendo substituído pelo ozônio e o peróxido de hidrogênio, nestes casos. No caso particular de branqueamento de polpa de papel, há uma crescente demanda de uso de outras substâncias alternativas, por exemplo, ozônio para substituir o dióxido de cloro (Cl_2O).

A substituição do dióxido de cloro pelo ozônio como agente branqueador permite o desenvolvimento das tecnologias de branqueamento conhecidas como totalmente livres de cloro, reduzindo significativamente a carga de poluição decorrente desta atividade industrial e o perigo potencial para a saúde, causados pelos derivados de cloro. Entre estes oxidantes, o íon hipoclorito (ClO^-) é um dos mais tradicionalmente utilizados no tratamento de águas residuais (Awad e Galwa, 2005, El-Ghaoui et al., 1982). Várias destas espécies também são produzidas e utilizadas para a desinfecção eletroquímica da água.

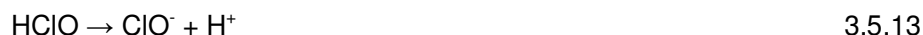
O mecanismo de formação do íon hipoclorito a partir de solução de íons cloreto envolve duas etapas. A primeira, apresentada na equação química 3.5.11, é a oxidação do cloreto para cloro na superfície do eletrodo.



A segunda etapa consiste da reação em solução do cloro com a água, resultando na formação do ácido hipocloroso, conforme a equação química 3.5.12:



O ácido experimenta então a dissociação nos íons hipoclorito e íon hidrogênio, conforme a equação química 3.5.13.



O peróxido de hidrogênio, um forte agente oxidante, é outra substância que pode ser produzida eletroquimicamente para oxidar compostos orgânicos poluentes (Alvarez-Gallego e Pletcher, 1998), assim como para prevenir o crescimento de bactérias em água (Dhar et al., 1981). O peróxido de hidrogênio pode se acumular no catodo como intermediário da reação de oxidação do oxigênio, a seguir:



A reação é favorecida em elevadas temperaturas e baixos valores de pH, ocorrendo preferencialmente em eletrodos de Pt, Ag e grafite.

O ozônio, como agente oxidante, será apresentado na sessão 3.7, com maior detalhamento.

3.6. Métodos para a degradação da atrazina

A remoção de pesticidas e de compostos orgânicos tóxicos em geral da água para consumo, seja superficial ou subterrânea, é um dos grandes desafios da atualidade. Com este objetivo, já foram avaliados diversos tratamentos diferenciados até o presente, tais como: a degradação com diferentes Processos de Oxidação Avançada (POA), biodegradação, redução eletroquímica e com ferro metálico, entre outros, assim como as combinações entre eles.

O radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) é uma espécie muito reativa e não seletiva, que pode iniciar reações de degradação oxidativas de compostos orgânicos em solução aquosa. A constante cinética de segunda ordem para as reações do radical OH com a maioria dos compostos orgânicos está na faixa de 10^7 - $10^{10}\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Buxton *et al.*, 1988). Os radicais $\cdot\text{OH}$ podem ser produzidos por vários sistemas de oxidação (chamados de Processos Oxidativos Avançados), por

exemplo, O_3/OH^- , O_3/H_2O_2 , H_2O_2/UV , O_3/UV , $Fe(II)/H_2O_2$. Um outro caminho para se produzir radicais hidroxila é através da reação entre radiação ultravioleta e uma partícula de semicondutor. O óxido de titânio é um dos fotocatalizadores mais utilizados nos processos de degradação heterogênea (TiO_2/UV) (Héquet et al., 2001; McMurray et al., 2006).

Os POAs são de grande interesse para o tratamento de água superficial e subterrânea, assim como para a destruição de poluentes orgânicos tóxicos e refratários presentes em efluentes industriais.

A ozonização direta da atrazina em solução aquosa é influenciada pelo pH, pela composição da solução e pela presença de surfactante (Chu et al., 2006).

A concentração de ozônio dissolvido numa solução aquosa com pH ácido é maior do que numa dissolução de pH básico (Beltrán et al., 1994). O aumento do pH favorece a formação de radical $\bullet OH$ a partir da degradação do O_3 dissolvido. Em meio básico a decomposição de ozônio pode ser representada simplificada pela equação 3.6.1:

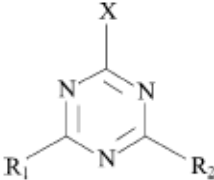


A presença de baixas concentrações do surfactante pode melhorar a remoção de atrazina, através do aumento da concentração de ozônio e da maior geração de radicais hidroxila. Em soluções com pH ácido, o nível de saturação do ozônio na solução e da constante cinética da reação de ozonização da atrazina aumenta com o aumento da concentração do surfactante e depois diminuem para doses maiores de surfactante.

Espécies seqüestrantes de radicais hidroxila como o íon bicarbonato (HCO_3^-), presentes em solução, diminuem a concentração do ozônio dissolvido em soluções com $pH > 7$. Nestas condições, os radicais hidroxila formados a partir da decomposição do O_3 são degradados pelos íons bicarbonato HCO_3^- . Ao tentar repor esta queda na concentração de hidroxila, o ozônio continua decompondo-se, ocasionando uma diminuição da concentração do mesmo dissolvido na solução. A degradação da atrazina em $pH > 7$ será maior em soluções sem bicarbonato do que com bicarbonato (Chu et al., 2006).

A ozonização direta da atrazina em solução aquosa induz a dealquilação da molécula de atrazina, formando principalmente o subproduto de degradação 2-Cloro-4,6-diamino-s-triazina (Tabela 4). O primeiro grupo alquílico a ser removido é o grupo etila. Depois da dealquilação segue uma lenta decloração da molécula de atrazina (Bianchi et al., 2006).

Tabela 4. Estrutura química da atrazina e seus derivados de degradação.

				
Abreviatura	Composto	X	R ₁	R ₂
ATZ	2-Cloro-4-(isopropilamino)-6-(etilamino)-s-triazina (atrazina)	Cl	NHCH ₂ CH ₃	NHCH(CH ₃) ₂
DEA	2-Cloro-4-(isopropilamino)-6-amino-s-triazina	Cl	NH ₂	NHCH(CH ₃) ₂
DIA	2-Cloro-4-(etilamino)-6-amino-s-triazina	Cl	NHCH ₂ CH ₃	NH ₂
DEDIA	2-Cloro-4,6-diamino-s-triazina	Cl	NH ₂	NH ₂
HA	2-Hidroxi-4-(isopropilamino)-6-(etilamino)-s-triazina	OH	NHCH ₂ CH ₃	NHCH(CH ₃) ₂
AML	2-Hidroxi-4,6-diamino-s-triazina	OH	NH ₂	NH ₂

Os processos que utilizam ozônio também podem ser combinados com peróxido de hidrogênio. As reações que ocorrem entre essas duas espécies iniciam-se com uma transferência eletrônica do peróxido de hidrogênio, produzindo o íon hidroperóxido (HO₂⁻). Na segunda etapa, o HO₂⁻ reage com ozônio para produzir O₃⁻ e o radical hidroperóxido. Estes produtos podem formar radicais hidroxila, e, uma vez formados, a geração de outros radicais hidroxila segue o mecanismo autocatalítico. Uma forma simplificada de expressar as reações envolvidas neste sistema é pela equação 3.6.2:



O efeito provocado pela ação conjunta do ozônio com a radiação UV se torna interessante, pois existem três diferentes processos de degradação: fotólise direta, ozonização direta e oxidação por radicais hidroxila.

A conversão do ozônio em radicais hidroxila é iniciada com a fotólise do mesmo, produzindo peróxido de hidrogênio. Posteriormente, o íon hidroperóxido (HO₂⁻) pode reagir com ozônio para formar O₂⁻ e o radical hidroxila. Uma forma simplificada de representar as reações anteriores é pela equação 3.6.3:



A reação entre o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com o íon ferroso (Fe(II)) (POA conhecido como processo Fenton) em pH ácido ($\text{pH} < 3$) produz radical hidroxila e íon férrico Fe(III) (Tabela 5) (Casero et al., 1997). Uma vez gerados, os radicais $\cdot\text{OH}$ podem reagir com os compostos orgânicos, formando radicais orgânicos ($\text{R}\cdot$, $\text{ROO}\cdot$ na presença de oxigênio), e também podem ser consumidos pelo H_2O_2 e Fe(II) (Tabela 6).

Tabela 5. Reações que conduzem à formação do radical hidroxila.

Processo	Reações	Constantes
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}\cdot$	A 254 nm e $\text{pH} < 8$: $\phi = 0,5$; $\epsilon = 18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton)	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$	$k = 63 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{Fe(III)}/\text{UV}$	$\text{Fe}^{3+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}\cdot$	A 254 nm e $\text{pH} < 3$: $\phi \approx 0,07$; $\epsilon \approx 1500 - 3500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$
$\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton)	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow [\text{Fe}^{3+}, \text{HO}_2\cdot] + \text{H}^+$ $[\text{Fe}^{3+}, \text{HO}_2\cdot] \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2\cdot$ $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$	$K \approx 3,1 \cdot 10^{-3}$ $k = 2,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ $k = 63 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (Foto-Fenton)	$\text{Fe}^{3+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}\cdot$ $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}\cdot + \text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}\cdot$	Ver acima

Adaptado de De Laat et al., (1999).

ϕ : Rendimento Quântico

ϵ : Absortividade Molar

Os radicais organo-peroxílicos ($\text{R}\cdot$, $\text{ROO}\cdot$) podem se decompor em mais subprodutos oxigenados, assim como em subprodutos fragmentados pelas rupturas de ligações carbono-carbono e radicais secundários ($\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot^-$, R^+ , $\text{RO}\cdot$) (Tabela 6). Para a completa mineralização dos compostos orgânicos pelo reagente de Fenton, altas doses de H_2O_2 e Fe(II) são geralmente necessárias, pois a regeneração de Fe(II) (fonte de radicais OH) é muito lenta.

Tabela 6. Reações de propagação e terminação.

Reações	Constantes
$\text{OH}\cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$2,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{OH}\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	$3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{OH}\cdot + \text{RH} \rightarrow \text{R}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$10^7 - 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{R}\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{ROO}\cdot$	$10^8 - 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{R}\cdot + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{R}^+$	
$\text{ROO}\cdot \rightarrow \text{Produtos}$	

Reações	Constantes
$\text{ROO}\cdot + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{ROOH}$	
$\text{ROOH} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{RO}\cdot + \text{OH}^-$	
$\text{HO}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$8 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{OH}\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{OH}\cdot + \text{OH}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	$5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{HO}_2\cdot + \text{Fe}^{2+} \rightarrow [\text{Fe}^{3+}, \text{HO}_2^-]$	$1,2 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$\text{HO}_2\cdot + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	$< 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Adaptado de De Laat et al., (1999).

A combinação de Fe(II) ou Fe(III)/H₂O₂ com radiação UV (processo oxidativo avançado conhecido como processo Foto-Fenton) aumenta significativamente a eficiência da oxidação de compostos orgânicos com o reagente de Fenton (Kim and Vogelpohl, 1998). No processo Fe(III)/H₂O₂/UV a fotólise de Fe(III) leva, primeiramente, à produção de radicais •OH e Fe(II) (Langford and Carey, 1975). Adicionalmente, os radicais •OH são produzidos pela fotólise das moléculas de H₂O₂ (reação lenta) e pela reação de H₂O₂ com Fe (II), produzida pela fotoredução do Fe(III) (Tabela 5). O produto final da degradação da atrazina com este sistema é a 2-Hidroxi-4,6-diamino-s-triazina (ammelina) (Tabela 7) (Chan e Chu 2005).

A taxa de oxidação dos poluentes orgânicos pelos processos fotoquímicos depende de vários parâmetros como, por exemplo, as características do reator (volume e passo ótico), a composição da solução (pH, concentração dos solutos inorgânicos e orgânicos, absorção UV, turbidez), a concentração dos reagentes (Fe(III) e H₂O₂, O₂) e a reatividade do radical •OH com os poluentes orgânicos e com os outros solutos presentes na água.

O espectro de absorção da atrazina em água apresenta duas bandas de absorção com seus respectivos máximos de 220 nm e 260 nm, correspondendo para cada, um coeficiente de extinção molar igual a 35000 e 3500 L mol⁻¹cm⁻¹ respectivamente (Héquet et al., 2001).

A fotólise da atrazina com radiação visível e ultravioleta depende do valor do pH do meio. A velocidade de degradação é maior em pH básico do que em pH neutro e maior em pH neutro do que em pH ácido. Por esta via, o principal produto de degradação é o 2-Hidroxi-4-isopropilamino-6-etilamino-s-atrazina, conhecido também como hidróxiatrazina (Tabela 4) (Héquet et al., 2001; Chan e Chu, 2005).

A degradação da atrazina com radiação UV assistida por H₂O₂ aumenta na medida em que se incrementa a concentração desta substância na faixa de concentração de 0,5 – 5 mM. Para uma dose maior de H₂O₂ a reação entre o •OH e H₂O₂ explica o decréscimo na eficiência de degradação da atrazina. A fotodegradação de atrazina é mais rápida na presença de Fe(III) do que na presença de H₂O₂ (De Laat et., 1999). A diferença do rendimento de degradação da atrazina entre estes dois POAs pode ser explicada pelo fato de que, para doses idênticas destes reagentes (H₂O₂ e Fe(III)), tanto a taxa de geração de radicais hidroxila como a sua concentração em regime permanente são maiores no sistema Fe(III)/UV do que no sistema H₂O₂/UV.

A taxa de oxidação da atrazina pelo sistema Fe(III)/UV diminui com a concentração de Fe(II) presente em solução. O radical •OH, uma vez formado a partir da fotólise do Fe(III), pode oxidar o Fe(II), competindo com a reação de oxidação da atrazina pelo radical •OH.

A oxidação da atrazina no sistema Fe(II)/H₂O₂ é muito mais rápida do que no sistema Fe(III)/H₂O₂, pois a formação de •OH no processo Fe(III)/H₂O₂ é cineticamente controlada pela velocidade de formação do Fe(II). O produto final da degradação da atrazina com Fe(II)/H₂O₂ é o 2-cloro-4,6-diamino-s-atrazina (Tabela 4) (Chan e Chu, 2005).

O TiO₂ é um semicondutor que possui uma banda de valência (BV) constantemente ocupada por elétrons, e uma banda de condução (BC) onde os elétrons podem se mover livremente. Entre essas duas bandas existe uma diferença de energia que é comumente chamada de “bandgap”. Quando uma partícula do semicondutor é irradiada com fótons de energia maior do que a energia de “bandgap”, os elétrons da banda de valência são transferidos para a banda de condução, gerando-se pares elétron/lacuna (e_{BC}^-/h_{BV}^+) como representado nas equação 3.6.4:

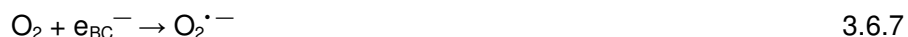
Fotoativação da partícula de semicondutor:



Os pares criados podem sofrer recombinação interna ou descolarem-se para a superfície de partícula do semicondutor, onde podem sofrer recombinação externa ou participar de reações de oxi-redução com espécies adsorvidas como H₂O e OH⁻, representadas pelas equações química 3.6.5 e 3.6.6 (Matthews 1984).

Reação entre a lacuna da BV e a água adsorvida:**Reação entre a lacuna da BV e o íon hidroxila na superfície da partícula de TiO₂:**

O oxigênio dissolvido tem um papel importante nas reações mediadas por semicondutores. Ele aprisiona o elétron da banda de condução como íon radical superóxido ($\text{O}_2^{\cdot-}$), evitando o processo de recombinação elétron-lacuna e desencadeando uma série de reações, que levam à formação de peróxido de hidrogênio. Essas reações podem ser expressas pelas equações 3.6.7 a 3.6.13:

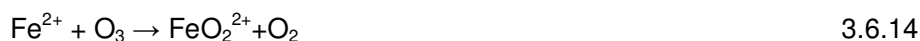
Formação do íon radical superóxido:**Formação de peróxido de hidrogênio:****Geração de radicais hidroxila pela quebra de peróxido de hidrogênio:**

A taxa de degradação da atrazina no sistema UV/TiO₂ depende de vários fatores como: intensidade da radiação, pH do meio, quantidade de catalisador empregado, entre outros. Uma degradação mais rápida é observada quando se passa de uma intensidade de 50mW cm⁻² para 90mW cm⁻². A taxa de degradação da atrazina aumenta com a quantidade de catalisador adicionado

até que se chegue a um valor ótimo, acima do qual começa a diminuição da velocidade de degradação (Héquet et al., 2001; McMurray et al., 2006)

Por esta via, os principais subprodutos de degradação são a desetilatrizona (2-Cloro-4-isopropilamino-6-amino-s-triazina) e a desisopropilatrizona (2-Cloro-4-etilamino-6-amino-s-triazina) e o produto final é o ácido cianúrico (Tabela 4) (Héquet et al., 2001).

A combinação do ozônio com o sistema Foto-Fenton, assim como com o sistema UV/TiO₂, tem sido estudada para degradar a atrazina (Farré et al., 2005). Um aumento na produção de radicais hidroxila é obtido com a adição de ozônio à solução. No caso do Foto-Fenton/O₃, o O₃ dissolvido reage com Fe²⁺ produzindo FeO₂²⁺, que logo depois hidrolisa e forma Fe³⁺ e mais •OH, segundo as equações apresentadas abaixo:



Com relação ao sistema UV/TiO₂/O₃, o radical hidroxila é produzido pela reação da molécula de água adsorvida com a lacuna fotogerada ao iluminar a partícula de TiO₂ (equação 3.6.5) e pela reação do ozônio adsorvido e o elétron fotogerado na partícula de TiO₂, processo este representado pelas equações 3.6.16 e 3.6.17:



A presença de ozônio dissolvido na suspensão irradiada de TiO₂ incrementa a produção de radicais hidroxila e diminui a recombinação dos pares elétron/lacuna, aumentando a eficiência do processo fotocatalítico.

A cinética de ordem zero observada durante a oxidação de diferentes pesticidas com este sistema de degradação pode ser uma indicação de que a etapa limitante é a produção dos radicais hidroxila na superfície do semiconductor (Beltrán et al., 2002).

3.7. Produção de ozônio por meio da eletroquímica.

A substância simples Ozônio reúne uma série de características que têm levado ao surgimento de um renovado interesse por sua produção e utilização. O ozônio é um reagente químico com fortes características oxidantes, com sua decomposição levando à formação de produtos ambientalmente amigáveis (O_2). Sua instabilidade ($t_{1/2} = 20-90$ min, dependendo do ambiente) obriga a sua produção no local de utilização, reduzindo despesas com transporte e estocagem. Como resultado, encontra-se aplicações para o ozônio tais como: tratamento de água para consumo humano (desinfecção, remoção de sabor e odor, degradação de contaminantes), combustão de compostos orgânicos resistentes, purificação de efluentes residuais da indústria e descoloração de polpa de madeira (Hua et al., 2006; Wang et al., 2006; Fontanier et al., 2006).

A baixa concentração de ozônio alcançada quando uma descarga elétrica passa pelo ar seco ou oxigênio (processo corona) ou quando irradiam moléculas de oxigênio com luz UV (processo fotoquímico) restringe a utilização de ozônio em vários dos processos químicos chamados limpos (Green Chemical Process). Nestes processos, uma elevada concentração de ozônio é requerida, por exemplo, para a decomposição de poluentes orgânicos resistentes. Para superar este problema, vários processos eletroquímicos para produzir ozônio, a partir da eletrólise da água, foram e estão sendo investigados, originando desta forma a tecnologia eletroquímica chamada de Produção Eletroquímica de Ozônio (PEO) (Da Silva et al., 2003a). A partir da tecnologia PEO pode-se gerar uma maior concentração de ozônio do que nos métodos convencionais disponíveis (Foller e Kelsall, 1993), tornando possível a combustão de vários poluentes orgânicos resistentes.

Stucki et al., (1987) apresentaram um reator eletroquímico para a PEO que oferece um ótimo rendimento farádico de 20%, e um gasto de eletricidade em torno de 65 Wh g^{-1} . Considerando as disponibilidades tecnológicas da década de 80, Foller e Goldwin (1984) concluíram que a PEO oferecia vantagens econômicas para taxas de produção de ozônio menores que $6,8 \text{ kg dia}^{-1}$. Grandes avanços foram feitos na PEO na década de 90, usando catodos de ar despolarizado no reator eletroquímico (Foller e Kelsall, 1993).

Atualmente as rígidas legislações ambientais exigem a adoção de processos químicos limpos e têm obrigado a deixar de considerar os aspectos

econômicos como a maior limitação para a implantação de tecnologias que contribuam significativamente para a conservação ambiental.

A Reação de Evolução de Oxigênio (REO) ($e^0 = 1,23 \text{ V vs EPH}$), representada na equação química 3.7.1, é termodinamicamente favorável em relação à reação de produção eletroquímica do ozônio ($e^0 = 1,51 \text{ V vs EPH}$), como mostra a equação química 3.7.2. e também com relação à reação representada pela equação química 3.7.3 ($e^0 = 2,07 \text{ V vs EPH}$) que pode ter alguma contribuição na formação de ozônio. A reação de produção do ozônio só é observada junto com a reação de evolução do oxigênio, inclusive em materiais com elevado sobrepotencial deste. Tem sido demonstrado que no eletrodo de PbO_2 , com densidade de corrente menor ou igual a $2,00 \text{ kA m}^{-2}$, a REO é o principal processo ocorrente (região de baixos sobrepotenciais). Para elevados valores de densidade de corrente as curvas de polarização se devem à ocorrência simultânea de REO e PEO (região de elevados sobrepotenciais) (Da Silva et al., 2001).



Diferentes mecanismos de eletrodo para descrição dos processos de REO/PEO podem ser encontrados na literatura (Baback et al., 1994; Wabner e Grambow, 1985). Em Da Silva et al. (2003) é proposto um mecanismo diferente dos anteriores, que descreve os processos simultâneos de REO/PEO. Este mecanismo de reação para os processos de REO/PEO em eletrodos inertes permite uma adequada interpretação teórica do rendimento eletrolítico da produção eletroquímica de ozônio, baseada na estabilidade das espécies oxigenadas intermediárias adsorvidas na superfície do eletrodo.

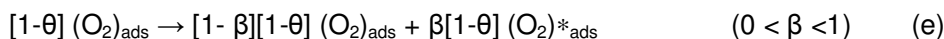
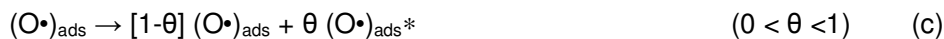
O mecanismo para a produção eletroquímica de oxigênio/ozônio segundo Da Silva et al. (2003) pode ser observado a seguir:

Etapas eletroquímicas: *controle cinético*





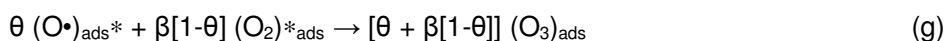
Etapas químicas: controle da eficiência



Evolução de oxigênio:



Formação de ozônio:



“ θ ” e “ β ” são os graus de recobrimento parcial da superfície, que descrevem a competição entre os processos REO e PEO. O símbolo “ * ” representa a superfície coberta pelas espécies oxigenadas que formam ozônio.

De acordo com a termodinâmica, a PEO ocorre simultaneamente com a REO, em elevados sobrepotenciais ($e \gg 1,51 \text{ V vs EPH}$), segundo as etapas (h) e (f), respectivamente. No mecanismo descrito anteriormente, duas reações eletroquímicas ocorrem inicialmente segundo as “etapas eletroquímicas” (a) e (b), onde a corrente anódica é mantida pela oxidação das moléculas de água adsorvidas, com a formação de dois íons H^+ , resultando no recobrimento da superfície por $\text{O}\cdot$ e um pH interfacial muito baixo. Os processos no eletrodo, subsequentes às etapas (a) e (b), ocorrem mediante as “etapas químicas” que controlam a eficiência dos processos de evolução de oxigênio e formação de ozônio. A etapa (a) é a determinante da velocidade da reação (edvr).

O primeiro sistema desenvolvido para a produção de ozônio a partir da eletrólise da água utilizava anodos de platina e uma solução de ácido sulfúrico como eletrólito suporte. A utilização de um metal nobre como a platina se justifica pelo elevado sobrepotencial que este material apresenta para a reação

de evolução de oxigênio, associado com sua inércia química, inclusive durante condições drásticas de corrente e potencial interfacial.

No sistema platina/ácido sulfúrico fatores como temperatura, concentração do ácido sulfúrico e corrente elétrica aplicada afetam o rendimento da PEO.

O sistema platina/ácido sulfúrico tem sido estudado por dois regimes de interesse: eletrólises com correntes extremamente altas aplicadas em temperaturas próximas da temperatura ambiente, e eletrólises em soluções eutéticas à menor temperatura possível.

Fischer e Massenez, (1907) (apud Foller e Tobias, 1982) obtiveram o melhor rendimento da PEO (28%) a 870 kA m^{-2} e uma temperatura de -14°C , numa solução 1,1 M de ácido sulfúrico.

A alternativa de abaixar a temperatura do eletrólito o máximo possível foi explorada utilizando como eletrólito uma solução eutética de ácido sulfúrico 5 M que permanece líquida a -70°C . O máximo rendimento obtido foi de 8,5% a -67°C (Briner et al., 1937).

Seader e Tobias (1952) caracterizaram o sistema platina/ácido sulfúrico e estudaram o efeito da densidade de corrente e concentração de ácido sulfúrico sobre o rendimento da PEO. Eles encontraram um rendimento máximo de 32,4% para uma temperatura de $-63,5^{\circ}\text{C}$, em solução de ácido sulfúrico 3,25 M a $7,5 \text{ kA m}^{-2}$. Foi reportado que o rendimento farádico cai para 1-2% perto de 0°C .

Também tem reportado o estudo da PEO utilizando como eletrodo a platina em ácido perclórico (Putnam et al., 1948; Lash et al., 1951, Briner et al., 1937). Uma eficiência de corrente máxima de 6,5% é alcançada em 11 M de HClO_4 a -55°C (Briner et al., 1937). Em solução 30% de HClO_4 , a -50°C , é alcançada uma eficiência na corrente de 19,4%. O rendimento diminuiu até 0,5% à temperatura ambiente. A adição de 2,5% de $\text{Mg}(\text{ClO})_4$ à solução 40% de HClO_4 permite a diminuição do ponto de congelamento do eletrólito, sendo obtido um rendimento de 25,9%, a -53°C . (Putnam et al., 1948).

Um significativo avanço na tecnologia de PEO ocorreu com o uso de anodos de PbO_2 . Estes estudos foram realizados principalmente por quatro grupos de pesquisadores, a saber: Semechenko et al.,(1973; 1974; 1975); Fritz et al.,(1979); Foller e Tobias (1981, 1982) e mais recentemente Da Silva et al., (2001a, 2003,2003a).

O PbO_2 em suas duas formas cristalinas (α e β) é um material muito conveniente para PEO, por varias razões: (i) é bastante barato; (ii) suporta elevadas densidades de corrente sem uma ocorrência considerável de erosão (resistência à corrosão); (iii) apresenta valores de rendimento tão elevados

quanto os obtidos com eletrodos de Pt nas mesmas condições de eletrólito suporte e temperatura; (iv) tem elevado sobrepotencial para a reação de evolução de oxigênio.

Semchenko et al. (1973) estudaram a eletrólise em ácido fosfórico e o valor do rendimento reportado foi de 13% (8,5°C) a 50% de concentração do ácido e densidade de corrente entre 8 e 12 kA m⁻². O rendimento decai para concentrações de ácido superiores ou inferiores. Em soluções com concentração acima de 70% de ácido fosfórico, o anodo de PbO₂ sofre desintegração. Os autores também reportaram um declínio no rendimento em temperaturas menores que 0°C.

A eletrólise com PbO₂, em soluções de ácido perclórico, também foi estudada. Um declínio no rendimento em temperaturas inferiores a -24°C (em 5M HClO₄) a 0,1 kA m⁻², foi observado. A adição de fluoreto de sódio levou a um valor máximo do rendimento da PEO de 32%, numa solução de composição 40% de HClO₄ esfriada a uma temperatura de -12°C, usando uma densidade de corrente de 0,1 kA m⁻² (Semchenko et al., 1974 e 1975).

A erosão do eletrodo de PbO₂ é o resultado de um mecanismo de dissolução químico/eletroquímico operante, sob condições ácidas fortes, segundo Foller e Tobias (1982). A introdução de uma membrana eletrolítica polimérica sólida, separando o anodo do catodo, evita o uso dos eletrólitos ácidos convencionais, reduzindo significativamente a erosão do PbO₂ (Kötz e Stucki 1987).

Rendimentos eletrolíticos da PEO de até 13% são alcançados em solução tampão de fosfato, utilizando como anodo o óxido de chumbo beta. Segundo os autores, a utilização deste tipo de eletrólito suprime a erosão do PbO₂ (Fritz et al., 1979).

O efeito da presença de diferentes ânions fluorados, por exemplo, F⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, no eletrólito suporte, sobre o rendimento da PEO, foi estudado por Foller e Tobias (1982). Eles reportaram um rendimento eletrolítico de até 53%, utilizando eletrodos de β-PbO₂ a 0°C, em 7,3 mol L⁻¹ HPF₆. Estes autores também chegaram à conclusão de que existe uma correlação entre a adsorção superficial do ânion e o rendimento da PEO (Foller e Tobias 1982).

3.8. Parâmetros que afetam a reação de Produção Eletroquímica de Ozônio (PEO).

Os principais fatores que afetam a PEO são: (i) a natureza química do material do eletrodo; (ii) a morfologia da superfície do eletrodo; (iii) a natureza química do eletrólito suporte; (iv) a densidade de corrente e (v) a temperatura.

O aumento da temperatura na superfície do eletrodo influencia a eficiência da PEO. No caso do eletrodo de platina a diminuição da temperatura favorece o rendimento da produção de ozônio. A situação é diferente no caso do anodo de β - PbO_2 , pois a diminuição da temperatura inicialmente melhora o rendimento da produção de ozônio, declinando em seguida quando se mantém a diminuição da temperatura. O comportamento anteriormente descrito para o anodo de β - PbO_2 foi observado nos eletrólitos H_2SO_4 , H_3PO_4 e HClO_4 (Foller e Tobias, 1982).

A geometria do eletrodo afeta a taxa de transferência de calor entre o eletrodo e a solução, e conseqüentemente, a temperatura do primeiro. Os coeficientes de transferência de calor de dois fios de platina, de diâmetros de 1 mm e 0,1 mm, têm diferenças de uma ordem de grandeza. Assim, depois de chegado ao regime permanente da PEO, as superfícies dos anodos terão temperaturas diferentes.

A natureza do material do anodo e sua morfologia são fatores primordiais na eficiência de qualquer processo eletrocatalítico. As dramáticas condições de operação requeridas na reação de produção de ozônio (elevado sobrepotencial e eletrólito suporte ácido) demandam uma alta resistência do material utilizado no eletrodo.

Apesar da maioria das investigações enfocar o β - PbO_2 , a procura de melhores desempenhos tem levado ao estudo de outros materiais novos, como PbO_2 dopado com bismuto, arsênio ou ferro (Kawagoe e Johnson 1994; Feng et al., 1994); anodos dimensionalmente estáveis (Foller e Tobias, 1982); filmes de diamante dopado com boro (DDB) (Katsuki et al., 1998) e carbono vítreo (Tobias e Kelsall, 1993). A possível contaminação da solução com chumbo, produto da erosão do eletrodo de óxido de chumbo durante a eletrólise, também tem direcionado a atenção dos pesquisadores para outros materiais, especificamente, utilizados na esterilização de água. Por exemplo, o titânio recoberto com óxido de estanho dopado com antimônio e o titânio recoberto com um compósito de TaO_x e Pt. (Cheng e Chang, 2004; Kaneda et al., 2005).

Como aparece ilustrado na Figura 6, o começo da REO depende intensamente do material do eletrodo. Ao contrário do eletrodo de Ti/[IrO₂(0,5)+Ta₂O₅(0,5)], onde a REO se inicia relativamente em baixos sobrepotenciais, nos eletrodos de β-PbO₂ e DDB a REO inicia a potenciais afastados do potencial padrão de eletrodo da reação de evolução de oxigênio. Tal comportamento, apresentado pelo Ti/[IrO₂(0,5)+Ta₂O₅(0,5)], se deve à boa atividade eletrocatalítica apresentada pelo IrO₂, para o processo de evolução de oxigênio em meio ácido. Como resultado, os eletrodos de IrO₂ e RuO₂, não se apresentam como bons materiais para a PEO. Ademais, a existência de óxidos superiores solúveis destes elementos origina para elevados valores de sobrepotencial, requeridos para a PEO, uma aceleração do desgaste do eletrodo produto da sua corrosão. No caso dos materiais PbO₂, BDD, considerados inertes, o material do eletrodo atua como um reservatório de elétrons durante um processo anódico e não é observado um considerável desgaste sob condições drásticas de potencial (~3,0 V vs EPH) e densidades de corrente (~10 kA m⁻²). A ausência de óxidos superiores para β-PbO₂ e BDD também reduz consideravelmente a atividade eletrocatalítica para a REO, incrementando indiretamente a eficiência para a PEO.

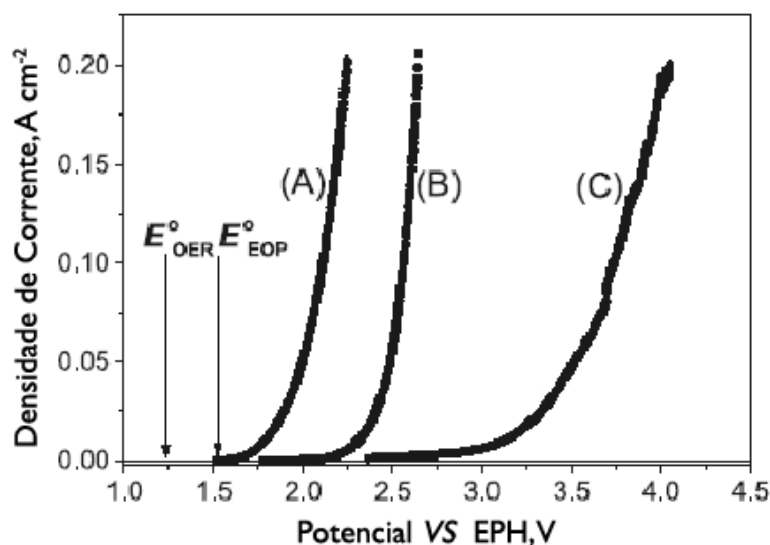


Figura 6: Curvas de polarização realizadas sob condições *quasi*- estacionárias para diferentes materiais de eletrodo: (A) Ti/[IrO₂(0,5)+Ta₂O₅(0,5)]; (B) β-PbO₂; (C) DDB. Eletrólito: 3,0 mol L⁻¹ H₂SO₄. T= 0°C. As setas indicam os respectivos potenciais padrões. Fonte: Da Silva et al., 2003a.

A Figura 7 apresenta outro exemplo de como o rendimento farádico da PEO é dependente do material do eletrodo. Ela apresenta a variação do rendimento eletrolítico para a produção de ozônio com o aumento da densidade de corrente aplicada para diferentes tipos de materiais. Estes materiais são o α - PbO_2 , β - PbO_2 , Pd, Au, SnO_2 e dois Anodos Dimensionalmente Estáveis (DSA), um deles apropriado para a produção de oxigênio e outro para a evolução de cloro. Os ânodos do tipo DSA são constituídos de um suporte metálico sobre o qual é depositado, por deposição térmica de uma mistura apropriada de soluções de sais precursores uma camada de óxidos de alguns micrômetros normalmente constituída de: (i) um óxido de um metal nobre (RuO_2 , IrO_2) o qual desempenha a função catalítica; (ii) um óxido modulado das propriedades eletrocatalíticas (SnO_2 , CeO_2), e (iii) um óxido estabilizador (TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) que possui a finalidade de conferir uma maior estabilidade química e mecânica ao filme de óxido. O eletrólito utilizado em todos os casos foi uma solução de H_2SO_4 5M a 0°C . Os dois anodos DSA, paládio, ouro, e negro de platina têm baixos desempenhos. O óxido de estanho e as duas formas cristalinas do óxido de chumbo têm desempenhos melhores do que a platina brilhante (Pt-bright). A curva (1) do SnO_2 ilustra o comportamento inicial do eletrodo e a (2) após um certo tempo. O SnO_2 é erodido durante a eletrólise e seu desempenho se torna menor. Todos os eletrodos de carbono (carbono negro pressionado, grafite e carbono vítreo) apresentam rendimentos muito baixos em 5M H_2SO_4 e exibem uma rápida desintegração junto com a liberação de CO_2 . No entanto, o carbono vítreo pode resultar num material anódico efetivo para a PEO sob certas condições, como é provado por Foller e Kelsall (1993).

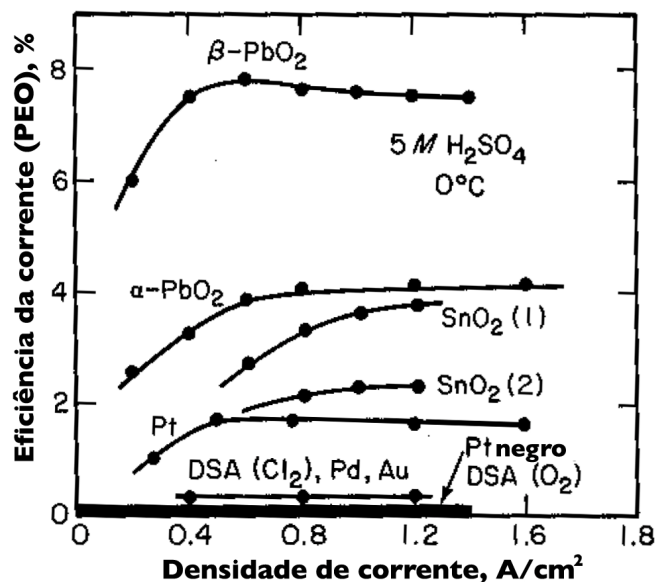


Figura 7: Comparação do rendimento da PEO para vários materiais utilizados como anodos em 5 M de H₂SO₄ a 0°C. Fonte: adaptado de Foller e Tobias (1982).

A caracterização morfológica de uma superfície compreende vários aspectos que a descrevem, sendo um dos principais a área real do eletrodo. As características electrocatalíticas de um eletrodo dependem da área real da sua superfície. O aumento da área real do eletrodo, embora não modifique as propriedades catalisadoras intrínsecas de um material (pois não modifica a natureza dos sítios ativos), aumenta a concentração de sítios ativos na superfície, favorecendo o desempenho do material como catalisador.

A técnica de voltametria cíclica é uma ferramenta utilizada para o cálculo da área real de superfícies. Esta se baseia na dependência linear entre a corrente capacitiva e a velocidade de varredura ($i_c = C_d \cdot v$). Um procedimento similar foi proposto por Da Silva et al. (2001a), para calcular o chamado “fator de morfologia, ϕ ”. O fator de morfologia é a relação entre a capacitância interna e a capacitância total da superfície do eletrodo ($\phi = C_{d,i}/C_d$), e representa a contribuição da superfície interna do eletrodo (poros, crateras) à capacitância total. A capacitância total é a soma da interna e a externa ($C_d = C_{d,i} + C_{d,e}$).

A metodologia para a obtenção do depósito de PbO₂ influencia as características morfológicas do mesmo. Depósitos de β-PbO₂ obtidos por eletrodeposição são menos rugosos (menor C_d) que depósitos de RuO₂ e Co₃O₄, obtidos por decomposição térmica. No entanto, os últimos são menos porosos que os primeiros, principalmente quando são utilizadas densidades de corrente e tempos de eletrodeposição maiores (Da Silva et al., 2001a).

As características superficiais de um depósito de óxido de chumbo obtido por eletrodeposição dependem de fatores como tempo de eletrodeposição e densidade de corrente. Para densidades de corrente e tempos de deposição maiores, os valores de ϕ são maiores (depósito mais poroso ou menos compacto). O valor de ϕ também se eleva com a carga do depósito (massa de óxido por unidade de área geométrica).

Outro exemplo que demonstra a importância da morfologia da superfície sobre o rendimento na PEO do anodo de β -PbO₂ é o do comportamento observado quando se adiciona íons BF₄⁻ a uma solução de ácido sulfúrico. Dependendo da morfologia do eletrodo de β -PbO₂, o ânion BF₄⁻ pode incrementar ou inibir a PEO (Da Silva et al 2001).

O tipo de eletrólito suporte e sua concentração são parâmetros que influenciam fortemente a cinética da PEO/REO no anodo de β -PbO₂. O aumento da concentração de ácido sulfúrico aumenta o rendimento eletroquímico. Porém, para soluções com concentrações de ácido sulfúrico superiores a 8,5 M o rendimento diminui. O mesmo comportamento é observado para soluções de ácido fosfórico. O aumento da concentração do íon hidrogênio provoca um aumento do sobrepotencial de oxigênio, aumentando por consequência, o rendimento da produção de ozônio. Para maiores concentrações de ácido, o anodo de óxido de chumbo é atacado fazendo com que o rendimento eletrolítico da reação de formação de ozônio seja afetado negativamente. O ataque ocorre em menor extensão em H₃PO₄ (ácido mais fraco) (Foller e Tobias, 1982).

A produção de ozônio é mais eficiente em eletrólitos suportes, formados por ânions fluorados (HPF₆ e HBF₄), do que por ânions oxigenados (H₂SO₄ e H₃PO₄). No caso do HBF₄, a eficiência aumenta com o incremento da densidade de corrente até o valor de 10 kA m⁻². Valores superiores de corrente provocam a erosão do eletrodo. A eficiência aumenta com o aumento da concentração de HBF₄. Um rendimento acima de 17% é obtido para uma concentração de 7,3 M de HBF₄ (concentração máxima disponível comercialmente) (Foller e Tobias, 1982).

A produção de ozônio em HPF₆ atinge valores de eficiência surpreendentes. A eficiência aumenta com a elevação da concentração. Numa solução de HPF₆ 7,3 M (a maior possível) é observado um rendimento superior a 50% para um valor de densidade de corrente de 4 kA m⁻² (Foller e Tobias, 1982).

A adição de pequenas quantidades de íon fluoreto (F⁻) ao eletrólito suporte aumenta o sobrepotencial em anodos de platina e β -PbO₂ (Foller e Tobias,

1982). A partir deste resultado espera-se um maior rendimento na produção de ozônio, na presença de pequenas quantidades de íons fluoreto em solução. Efetivamente, quando se adiciona fluoreto de sódio (NaF) a uma solução de H_2SO_4 3,5 M, a eficiência da PEO é aumentada em comparação com a solução que contém meramente o ácido. A adição de NaF, em concentração de 1g L^{-1} , aumenta a eficiência da produção de ozônio em solução 3,5 M de H_2SO_4 . O aumento da eficiência atinge seu valor limite quando o limite de solubilidade do NaF (4g L^{-1}) é alcançado. Um comportamento similar é constatado para o caso do H_3PO_4 . O efeito do íon fluoreto na eficiência de produção de ozônio, em anodos de óxido de chumbo, com a forma cristalográfica β , é mais pronunciado em menores concentrações de ácido (Foller e Tobias, 1982).

Os ânions que contêm átomos de flúor têm a habilidade de estabilizar cátions considerados reativos. Sais pouco comuns como $\text{O}_2^+ \text{PF}_6^-$; $\text{NO}^+ \text{PF}_6^-$ e $\text{Br}^{2+} \text{PF}_6^-$ são sais conhecidos dos ânions fluorados, porém nem sempre existentes para os ânions oxigenados (PO_4^{3-} , SO_4^{2-}).

Desta maneira, é possível que os ânions fluorados estabilizem os cátions hidrogênio que são produzidos durante a eletrólise. Esta estabilização do íon hidrogênio aumenta o rendimento da produção de ozônio. O íon hidrogênio H_3O^+ , assim como suas formas hidratadas, presentes em solução aquosa ácida, podem interagir com os ânions fluorados. Esta interação pode ser, maior ou menor, dependendo do ânion. Assim, é possível que os ânions fluorados estabilizem os cátions hidrogênio, produzidos durante a eletrólise. Esta estabilização do íon hidrogênio aumenta o rendimento da produção de ozônio.

A boa correlação linear entre a eficiência da produção de ozônio e a eletronegatividade do ânion do eletrólito suporte foi verificada por Foller e Tobias (1982) e corroborou esta abordagem.

A hipótese que relaciona a adsorção dos ânions do eletrólito e a eficiência da evolução de ozônio pode explicar as variações no rendimento da PEO, vistos até agora para diferentes eletrólitos. É possível que em uma superfície recoberta por ânions possa existir uma condição de recobrimento ideal para a produção de ozônio. Este estado ou condição de recobrimento da superfície ideal para a evolução de ozônio pode depender da carga, da entalpia de adsorção, da polarizabilidade e do tamanho de cada ânion adsorvido na superfície. O mecanismo pelo qual os ânions exercem sua influência pode ser através de um efeito de enfraquecimento da interação do oxigênio adsorvido com a superfície.

A partir de técnicas de espectroscopia fotoeletrônica, radiotraçadores e voltametria, sabe-se que os ânions e o oxigênio competem pelo recobrimento da

superfície. A presença de ânions reduz a intensidade da ligação do oxigênio com a superfície. A hipótese da existência de um grau de recobrimento aniônico ideal, ou, de outra maneira, de uma energia livre de adsorção ideal do oxigênio, aparece freqüentemente como argumento para explicar comportamentos no campo da eletrocatalise. As chamadas “curvas de vulcano” (reatividade em função da entalpia de adsorção do reagente) têm sido descritas para a evolução de hidrogênio e cloro.

É possível que, sendo alto o recobrimento da superfície pelo ânion e baixa a energia livre de adsorção do oxigênio, a energia de ativação da reação entre os átomos de oxigênio para produção da molécula de oxigênio é tão baixa que o tempo de residência na superfície é insuficiente para que ocorra a união de três átomos de oxigênio, produzindo então a molécula de ozônio.

Contrariamente, se o recobrimento da superfície pelo ânion é baixo, muitos átomos de oxigênio estarão fortemente atados à superfície, tão fortemente que inviabilizaria, termodinamicamente, a formação de ozônio. A proibição termodinâmica não operaria completamente, devido a variações constantes do potencial local, fazendo com que a energia livre de adsorção do oxigênio, provavelmente, assumisse uma distribuição ampla de valores.

Um valor intermediário de energia livre de adsorção, produzido por um recobrimento aniônico ideal, levaria a máxima eficiência na produção de ozônio, capaz de existir em uma combinação particular anodo e eletrólito.

Nesta hipótese se basearam Foller e Tobias (1982) para explicar os valores de rendimento observados. Eletrólises realizadas em soluções de H_2SO_4 e H_3PO_4 , com concentrações superiores a um determinado valor de concentração, prejudicam a eficiência da PEO, porque a elevada concentração do eletrólito aumenta o recobrimento da superfície pelos ânions. A relativamente baixa adsorção dos ânions fluorados (PF_6^- e BF_4^-) talvez possa ser a explicação da não observação da diminuição da eficiência, acima de um determinado valor de concentração do eletrólito.

Em Da Silva et al., (2003) quatro eletrólitos foram estudados e todos eles continham H_2SO_4 3,0 M, como eletrólito suporte de base (EB). Um dos eletrólitos era apenas ácido sulfúrico: (i) H_2SO_4 3,0 M e os outros continham também um íon fluorado diferente: (ii) BF_4^- 0,1 M; (iii) NaF 0,03 M; e (iv) KPF_6 0,03 M.

Um aumento significativo do rendimento é observado na presença dos ânions fluorados em solução com relação à solução 3 M de H_2SO_4 (EB), utilizada como referência. O melhor desempenho é observado quando o KPF_6 está presente (Figura 8). A influência da natureza do eletrólito sobre o rendimento

eletrolítico da reação de produção de ozônio é explicada, por estes autores, em termos de mudanças na estrutura da dupla camada elétrica, modificando a distribuição superficial do campo elétrico e a dispersão espacial da permissividade elétrica (Dzhavakhidze et al., 1987). De acordo com esta afirmação, ânions com elevada eletronegatividade, como por exemplo, ânions fluorados, criam um ambiente elétrico específico na dupla camada, favorecendo o aumento de radicais O^{\bullet} , adsorvidos na superfície sólida do eletrodo, conduzindo à reação de produção de ozônio.

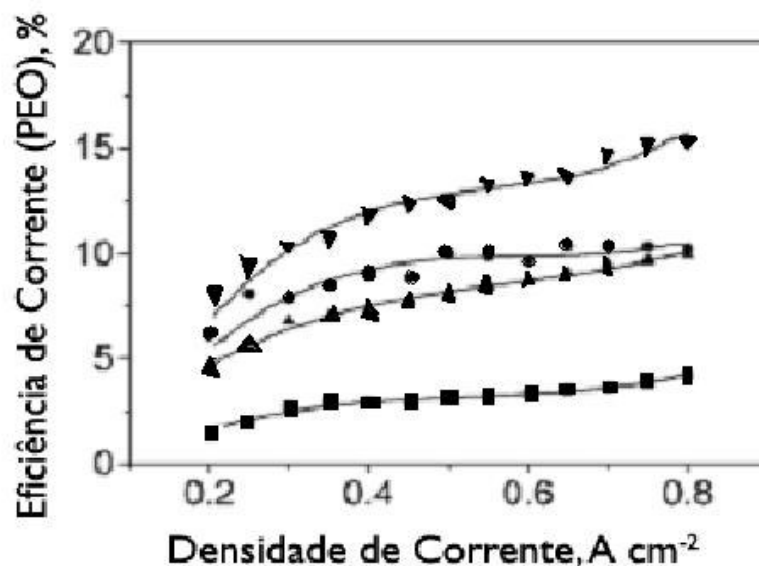


Figura 8: Influência do eletrólito na eficiência de corrente da PEO em função da densidade de corrente. (■) EB; (●) EB + 0,1 mol L^{-1} HBF_4 ; (▲) EB + 0,03 mol L^{-1} NaF ; (▼) EB + 0,03 mol L^{-1} KPF_6 . $T = 0^{\circ}C$. Fonte: Da Silva et al., 2003.

Como a formação de O_3 depende do encontro entre O^{\bullet} e O_2 , adsorvidos na superfície do eletrodo, de acordo com o mecanismo de eletrodo apresentado pelos autores, o rendimento da formação do ozônio também depende do grau de interação entre o O_2 e a superfície do eletrodo, representado pelo grau de recobrimento $\beta[1-\theta]$.

A hidrofobicidade da superfície do eletrodo influencia a estabilidade da interação eletrodo/ O_2 , sendo a adesão da bolha de gás na superfície governada por vários fatores, tais como tensão superficial, força de empuxo, força da gravidade e a solubilidade do oxigênio (Ho e Hwang, 1994). A aderência efetiva da bolha de gás pode ser controlada também pela intensidade do contato entre as três fases presentes (Nicolas et al., 1996).

Energias de ativação eletroquímica, calculadas na região de baixos e de elevados sobrepotenciais, para diferentes eletrólitos suportes, revelam que a introdução de ânions de flúor na solução do eletrólito suporte provoca um aumento na barreira de ativação para a reação de evolução de oxigênio no domínio dos elevados sobrepotenciais. Como resultado, a reação de formação de ozônio se faz significativa (Da Silva et al., 2003).

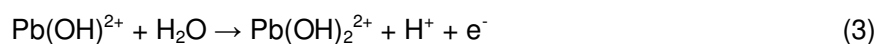
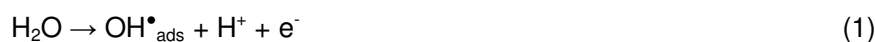
3.9. Caracterização de filmes de PbO_2 e sua obtenção por eletrodeposição.

Apesar do óxido de chumbo não ser um material descoberto recentemente, seu estudo continua sendo de grande interesse. O óxido de chumbo é um material barato que apresenta uma boa condutividade eletrônica e boa estabilidade em meio ácido. A eletrodeposição de PbO_2 tem sido estudada em uma variedade de substratos: platina (Velichenko et al., 2002), ouro (Velichenko et al., 1996), grafite, carbono vítreo (Velayutham e Noel, 1991), titânio (Ueda et al., 1995), materiais cerâmicos compostos da fase *Magnéli* dos óxidos Ti_4O_7 e Ti_5O_9 conhecida como Ebonex[®] (Graves et al., 1992), aço inoxidável (Feng e Johnson, 1990) e chumbo ou ligas de chumbo (Devilliers et al., 2003).

Substratos de Pb usualmente proporcionam baixos desempenhos. A deposição eletroquímica de PbO_2 sobre substratos de Ebonex produz recobrimentos com boa aderência. Por outro lado, metais preciosos são muito caros. Embora o grafite seja mais comumente utilizado industrialmente como substrato, eletrodos a base de titânio devem ser considerados, pois podem constituir “anodos dimensionalmente estáveis”, permitindo desenhos de células eletroquímicas mais compactas e mecanicamente melhores. No entanto, é difícil preparar recobrimentos aderentes de PbO_2 em substrato de titânio. Esta é a razão pela qual muitas vezes é necessário depositar uma camada intermediária entre o substrato de titânio e o PbO_2 . Também é necessário evitar que a corrosão e passivação do titânio ocorram, caso os eletrodos sejam utilizados como anodo em meio ácido. Nesta situação, a camada intermediária deve ser não porosa e condutora. Uma camada intermediária de platina tem sido utilizada, e pode ser obtida mediante eletrodeposição (Da Silva et al., 2003) ou por decomposição térmica (Devilliers et al., 2003).

Um mecanismo de quatro etapas foi proposto por Velichenko et al., (2003). A primeira etapa (1) consiste na transferência de um elétron e formação de espécies que contém oxigênio, como o radical OH^\bullet . Segue uma etapa química

(2), que consiste na interação dessas com os íons Pb^{2+} , formando espécies solúveis oxigenadas de Pb^{3+} , do tipo $\text{Pb}(\text{OH})^{2+}$ e consideradas intermediárias, não estando fixas à superfície do eletrodo. Na terceira etapa (3), a espécie formada na etapa anterior é oxidada com a transferência do segundo elétron, formando-se compostos de Pb^{4+} , associadas com oxigênio, do tipo $\text{Pb}(\text{OH})_2^{2+}$. Na quarta e última etapa (4) a espécie anterior se decompõe quimicamente formando PbO_2 . A etapa determinante da velocidade do processo de eletrodeposição de dióxido de chumbo depende essencialmente do potencial elétrico, do estado da superfície do eletrodo, da concentração de Pb^{2+} em solução e das condições hidrodinâmicas do experimento.



Em Velichenko et al. (2002) a curva de polarização em regime *quasi*-permanente, sobre um eletrodo de Pt rotatório submerso numa solução que contém Pb^{2+} e HNO_3 , apresenta duas regiões diferentes: (1) para o intervalo de potencial 1,30-1,55 V e (2) para potenciais acima de 1,55 V, com relação ao eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$. Na primeira região a corrente aumenta exponencialmente com o aumento do potencial e a eficiência de corrente para a formação de PbO_2 , oscila entre valores de 97 a 98%. Isto indica que a formação de PbO_2 é praticamente o único processo eletroquímico que ocorre. A energia de ativação calculada para 1,30 V (70 kJ mol^{-1}) diminui com o aumento do potencial do eletrodo até 1,55 V (12 kJ mol^{-1}). Nesta região de potenciais o controle da velocidade da reação é químico.

A curva de polarização para potenciais superiores a 1,55 V (segunda região) se caracteriza por um crescimento exponencial da corrente, que corresponde aos processos simultâneos da oxidação do Pb^{2+} e da evolução de oxigênio. Nesta região de potenciais, a corrente parcial relacionada com a reação de evolução de oxigênio, contribui significativamente com a corrente total, diminuindo a eficiência da corrente de formação do óxido de chumbo. O valor da corrente parcial da formação do óxido de chumbo, nesta região, depende do

número de rotações por segundo do eletrodo de Pt rotatório. Em particular, a dependência linear com a raiz quadrada da velocidade de rotação do eletrodo de Pt rotatório indica que, neste domínio de potenciais, a deposição de óxido de chumbo ocorre sob controle difusional do Pb^{2+} para a superfície. A energia de ativação para a região de elevados sobrepotenciais apresenta um valor independente do potencial, igual a 12 kJ mol^{-1} (Velichenko et al., 2002).

O óxido de chumbo eletrodepositado, sob condições potencioestáticas e a partir de soluções de Pb^{2+} ácidas, está presente principalmente na forma tetragonal, forma β , embora uma pequena quantidade da forma ortorrômbica, α , também ocorra, dependendo de vários parâmetros de trabalho, tais como: natureza do banho de deposição, potencial ou densidade de corrente imposta ao eletrodo e temperatura. Usualmente, os filmes preparados a partir de soluções, contendo nitrato, levam a valores de porcentagem em massa da fase α de 10%.

A composição do depósito é de vital importância, pois a fase β apresenta uma melhor atividade eletrocatalítica, quando se deseja a formação de ozônio. Tentativas para inibir o crescimento da forma α têm sido propostas. Este objetivo pode ser alcançado adicionando aditivos como o lauril sulfato de sódio ao banho de deposição. Entretanto, a presença de aditivos como o dodecil sulfonato de sódio (DSS) favorece o crescimento da forma α , de acordo com Wen et al., (1990). Analogamente a outros autores, eles têm observado que a fase β é a que se forma, principalmente, quando se utiliza uma solução de nitrato de chumbo. Na presença de surfatantes, como o DSS, pode ocorrer também a co-deposição da fase α , mas este efeito não é observado quando a solução de deposição é agitada durante a eletrólise (Wen et al. 1990).

Em Devilliers et al. (2004) são utilizados vários banhos de eletrodeposição de PbO_2 , obtendo-se diferentes tipos de depósito. As eletrodeposições se realizaram a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Nos experimentos foram obtidos filmes de $\beta\text{-PbO}_2$ puros, quando foram utilizadas soluções preparadas com 4,6 M de HClO_4 , na qual o sólido (PbO ou PbCO_3) é adicionado até se obter uma concentração de perclorato de chumbo 2,25 M e pH final menor que 1. A densidade da corrente imposta durante 2 horas foi 10 A m^{-2} .

Em Velichenko et al. (2002) a quantidade de fase α depende do potencial de eletrodeposição, aumentando com a elevação do potencial, na região controlada quimicamente, e diminuindo na região de controle difusional, quando se aumenta o potencial. Na região de potenciais, onde o controle da velocidade de deposição é químico, o teor da fase $\alpha\text{-PbO}_2$ cai drasticamente com o aumento

da temperatura da solução de eletrodeposição. Assim, quando o óxido de chumbo é depositado a 65°C, detectou-se somente a fase β . Em Munichandraiah (1992) foi reportado que a percentagem em massa da fase α (W_α) diminui com o incremento da densidade de corrente aplicada para a eletrodeposição (15-10% na faixa de 10-200 A m⁻²).

A orientação cristalina das formas α e β depende das condições de deposição: potencial e temperatura. Por exemplo, quando se realiza a deposição a um potencial de 1,5 V o pico de $\alpha(111)$ é mais intenso que o de $\alpha(200)$, mas o contrário ocorre quando $E = 1,35$ V, assim como a relação entre as intensidades dos picos de $\beta(110)$ e $\beta(211)$ diminui com o aumento do potencial utilizado durante a eletrodeposição.

Para valores de potencial relativamente baixos, a formação de agrupamentos policristalinos é menos provável. Portanto, são menos comuns os efeitos de desordem. Levando-se em conta que, a taxa de crescimento ao longo das diferentes direções cristalográficas, depende apenas ligeiramente da temperatura, as orientações cristalográficas preferidas podem se tornar mais pronunciadas em maiores temperaturas, principalmente, devido ao fato de que o número de agrupamentos policristalinos é menor para baixos valores de potencial. Esta conclusão é sustentada por dados experimentais obtidos em Velichenko et al., (2002), onde orientações cristalográficas preferenciais são observadas para baixos valores de potencial e temperaturas relativamente elevadas, levando a um aumento do tamanho dos cristalitos e uma maior orientação cristalográfica para as duas fases α e β .

A temperatura de obtenção do depósito de PbO₂ também influencia a atividade eletrocatalítica do depósito, com relação à reação de eletrogeração de ozônio. Depósitos obtidos a 20 °C, 40 °C e 60 °C apresentaram quase a mesma eficiência de corrente para a produção de ozônio no começo do experimento. No entanto, se observa uma diferença substancial no comportamento para prolongados períodos de polarização. Para eletrodos preparados à temperatura ambiente a eficiência cai abruptamente, enquanto que os depósitos obtidos a temperaturas superiores sofrem uma perda relativamente pequena da atividade (Velichenko et al., 2002).

As formas α e β podem ser distinguidas uma da outra pela análise de raios-X. A técnica de difração de raios-X é utilizada para a análise quantitativa da composição das fases do depósito. Esta técnica em principio é adequada, mas no caso do PbO₂ apresenta certos problemas. Estes se derivam do tamanho

pequeno dos cristalitos, distorção do reticulado, orientação preferencial, superposição de picos de difração e efeitos de absorção interna. Para determinar as quantidades relativas de cada fase são obtidos os difratogramas de misturas padrões de composição conhecida. Assim, partindo dos valores da relação (R) entre as intensidades das linhas de β e a intensidade da linha de α para as diferentes misturas padrões de composição conhecidas com relação a α , é construído um gráfico de R vs $\log(W_\alpha)$, resultando numa linha reta. Esta metodologia apresenta algumas dificuldades, especialmente quando as duas variantes cristalográficas do óxido de chumbo são obtidas por eletrodeposição, pois se observa que a intensidade do padrão de difração para a forma α é menor do que deveria, considerando a quantidade conhecida desta fase presente. Isto se explica porque as amostras são obtidas por eletrodeposição, apresentando o filme orientações preferenciais (Carr e Hampson, 1972). Também existem certas discrepâncias na hora de escolher a linha em relação a qual será medida a intensidade, principalmente quando se trata da variedade α , devido às intensidades relativas das linhas observadas nos difratogramas que dependem das condições experimentais da deposição. Usualmente a forma β pode ser identificada a partir de suas duas linhas mais intensas: (110) e (101). A forma α pode ser identificada a partir da linha (111) em Munichandraiah (1992) e a linha (021) para a forma α em Dodson (1961). Em face do exposto, a determinação de W_α baseada em dados de raios-X, pode levar a resultados não precisos.