

4 Materiais e Métodos

Na Figura 9 é apresentado um fluxograma contendo as etapas seguidas para cumprir os diferentes objetivos traçados e entre parêntesis o número da sessão correspondente.

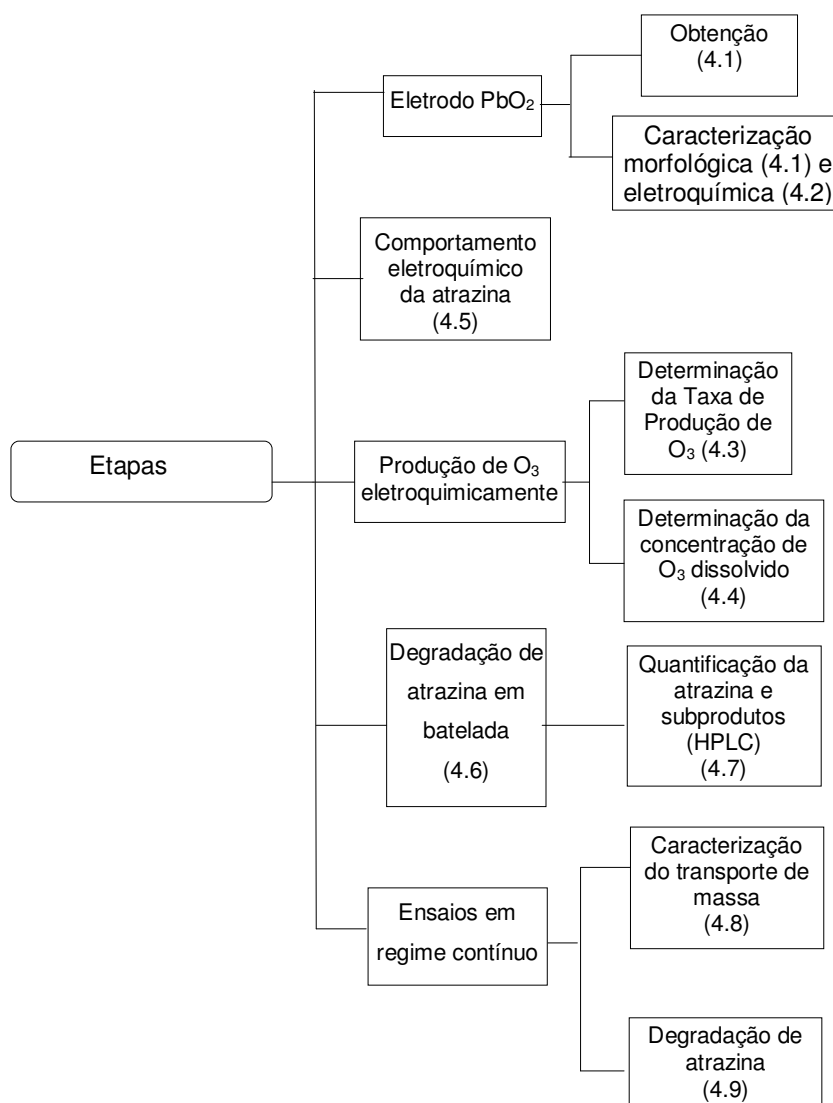


Figura 9. Fluxograma ilustrando as etapas metodológicas do presente trabalho.

4.1.

Obtenção e caracterização do eletrodo de trabalho (β -PbO₂).

Todos os eletrodos de trabalho utilizados foram construídos empregando-se uma chapa de titânio como substrato, com a área geométrica definida. A montagem do eletrodo foi iniciada conectando-se um fio de cobre (1 mm de diâmetro) à placa de titânio, por meio de um terminal elétrico, e concluída através da introdução deste conjunto num tubo de vidro de 5 mm de diâmetro interno. A placa de titânio e o condutor de cobre foram fixados ao tubo de vidro com resina epóxica da marca Araldite. A Figura 10 mostra a configuração final dos eletrodos empregados em todos os estudos realizados.



Figura 10. Configuração final dos eletrodos.

O substrato de titânio metálico com espessura de 0,5 mm foi doado pela empresa De Nora Brasil. O depósito de PbO₂ foi obtido por eletrodeposição.

A placa de titânio foi submetida a um polimento mecânico com papel de lixa 100, e em seguida submersa durante 2 horas em solução de NaOH 40% a 40°C, para desengraxar a superfície. Depois foi colocado em solução de ácido oxálico (10 % em massa) em ebulição durante duas horas, para eliminação do óxido de titânio formado na superfície. Finalmente, o eletrodo foi preservado numa solução de ácido oxálico (1 % em massa), prevenindo a oxidação do substrato de titânio (Liu e Liu, 2008).

O recobrimento de PbO₂ foi realizado em cima de uma camada de platina. A deposição da platina também foi realizada por eletrodeposição a 300 A m⁻², durante 5 minutos, utilizando uma fonte de corrente estabilizada da marca TECTROL, Modelo TCA 15-30BR1A. A solução aquosa de H₂PtCl₆ (2 10⁻² mol L⁻¹) e Pb(AcO)₂ (2 10⁻³ mol L⁻¹) foi utilizada como solução de trabalho e foi mantida

a temperatura ambiente e sem agitação durante a deposição da platina. A corrente foi medida com um multímetro ICEL MD-6400.

Para a eletrodeposição da platina, foi utilizada uma cela eletroquímica de vidro de 500mL de capacidade, apresentada na Figura 11. A célula é composta por duas partes que se separam: o corpo e a tampa. O corpo é um recipiente de forma cilíndrica e a tampa tem 5 bocas para a introdução dos eletrodos e para a saída e entrada de gases. Foram empregados dois contra-eletrodos do tipo DAS, de Ti recoberto com óxido de rutênio (RuO_2). O eletrodo de trabalho (de titânio) foi colocado entre os dois contra-eletrodos, paralelamente a eles. A platina foi eletrodepositada na superfície do titânio, a partir da redução do ácido hexacloroplatínico, fazendo com que o eletrodo de trabalho funcionasse como catodo e os contra-eletrodos como anodos. As placas de Ti/RuO_2 possuem uma espessura de 0,5 mm, geometria retangular e uma área aproximada de 15 cm^2 cada uma. A placa de titânio tem área de 15 cm^2 , 0,5 mm de espessura e formato retangular.

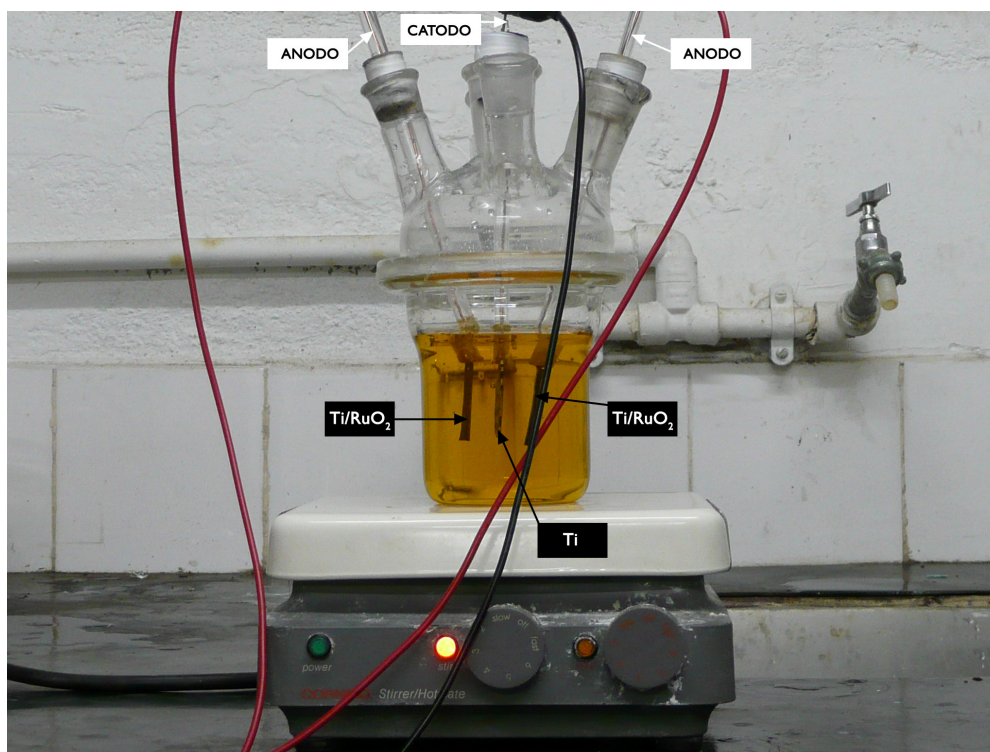


Figura 11. Deposição de platina sobre placa de titânio retangular (15 cm^2). Condições: Volume da solução = 400 mL; Composição da solução, H_2PtCl_6 ($2 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) + $\text{Pb}(\text{AcO})_2$ ($2 \cdot 10^{-3}$), temperatura ambiente (24°C), sem agitação.

A deposição de PbO_2 sobre a camada de platina foi conduzida numa solução aquosa de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. A solução foi acidificada com HNO_3 concentrado até $\text{pH} = 2$, para garantir a formação preferencial da forma $\beta\text{-PbO}_2$. Esta composição foi baseada na formulação utilizada por Da Silva et al. (2003).

A célula eletroquímica foi idêntica à utilizada na deposição da platina sobre o suporte de titânio (Figura 12). Ela foi mantida sobre um aquecedor elétrico, garantindo uma temperatura da solução de 60°C . A temperatura foi controlada por determinados intervalos de tempo com um termômetro.

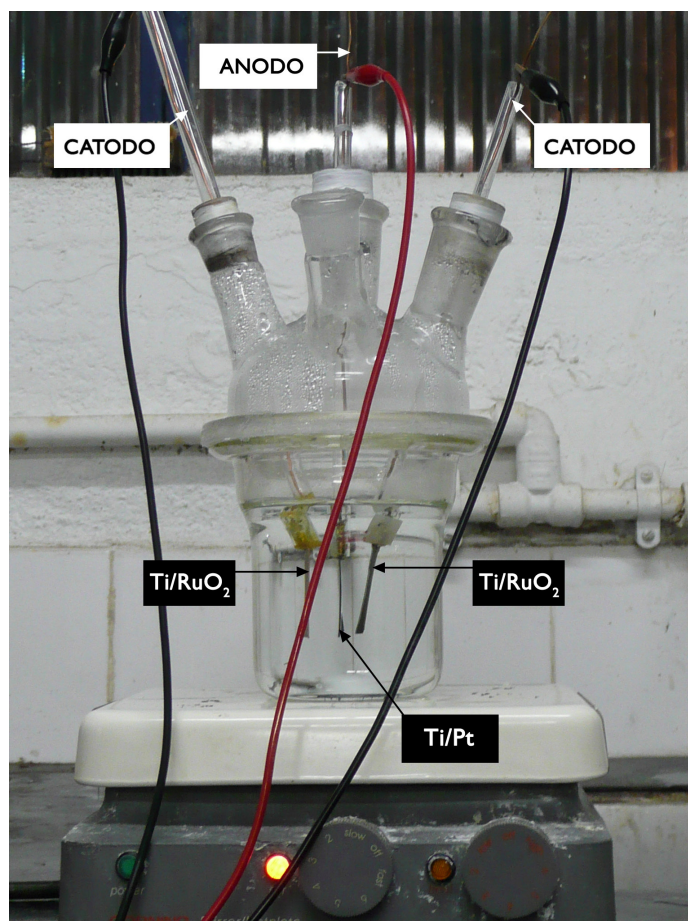


Figura 12. Deposição de $\beta\text{-PbO}_2$ sobre platina (15 cm^2). Condições: Volume da solução = 400 mL; Composição da solução, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 , $\text{pH}=2$, temperatura 60°C , com agitação.

A eletrodeposição de PbO_2 foi realizada aplicando-se uma corrente anódica de 200 A m^{-2} durante 20 min. Durante a deposição, a solução é mantida em agitação. Com estas condições deve-se obter principalmente a forma beta do

óxido de chumbo (Da Silva et al., 2003). A corrente foi medida com um multímetro ICEL MD-6400.

Para a eletrodeposição do óxido de chumbo, o eletrodo de trabalho funcionou como anodo, pois a formação do PbO_2 a partir de Pb^{2+} , é um processo de oxidação.

O depósito de PbO_2 foi caracterizado morfologicamente mediante a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura ZEISS, modelo DSM 960. A técnica de Difractometria de Raios-X foi utilizada para identificar e quantificar as fases sólidas presentes no material depositado.

Os difratogramas de raios-x foram registrados num difratômetro marca Siemens D-5000, utilizando radiação $K\alpha$ de Cu (equipamento pertencente ao Laboratório de DRX do DCMM, PUC-Rio). A faixa angular de varredura foi de 5 a 80° (2θ). A identificação das fases presentes no depósito foi realizada com o software EVA Briker. A análise quantitativa das fases foi feita com o software TOPAS Briker que utiliza o Método de Rietvel.

Todos os reagentes utilizados nas eletrodeposições foram da marca VETEC com grau de pureza P.A. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada.

4.2.

Registro das curvas de polarização potencioestáticas em condições *quasi*-estacionárias.

Estudos preliminares revelaram que a reprodutibilidade das curvas de polarização, sob condições *quasi*-estacionárias, só é obtida quando efetuada uma pré-polarização do eletrodo durante 30 min (Ho et al, 1994). Isto foi feito aplicando-se galvanostaticamente uma corrente anódica de $0,1 \text{ kA m}^{-2}$. Após este pré-tratamento, as curvas de polarização de corrente *versus* potencial, no domínio da REO/PEO, foram registradas de forma cíclica a uma velocidade de 1 mV s^{-1} , tendo como limite anódico inferior o potencial de 1,2 V, e como limite anódico superior o potencial do eletrodo correspondente a uma corrente de 0,2 A. Este procedimento foi repetido de forma ininterrupta por duas vezes com o intuito de investigar a presença do fenômeno de histerese na resposta do eletrodo.

Para estes experimentos se utilizou uma célula de vidro apresentada na Figura 13, com capacidade de 200 mL. Antes de cada experimento a célula foi

limpa com ácido sulfúrico concentrado e, posteriormente, com água destilada e deionizada.



Figura 13. Célula eletroquímica de três eletrodos utilizada nos experimentos.

A solução de trabalho foi uma solução tampão de fosfato 0,1 M (pH=7). A solução foi preparada com água destilada e deionizada.

A célula continha três eletrodos: (1) um eletrodo de trabalho ou estudo; (2) um eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo; e (3) um eletrodo de referência.

Como eletrodo de estudo foi empregado o $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$, com área geométrica de 3 cm^2 . O contra-eletrodo utilizado foi o DAS de Ti/RuO_2 com uma área superficial de 10 cm^2 . O eletrodo de referência foi um eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{\text{sat}}$, construído em laboratório. O eletrodo de referência se conectou com a solução por meio de um capilar de Luggin, cujo extremo se apresentava na superfície do eletrodo de estudo, diminuindo o efeito da resistência elétrica da solução.

As curvas de polarização foram obtidas por meio de um Analisador Voltamétrico BAS, modelo CV50W, pertencente ao Laboratório de Eletroanalítica, do Departamento de Química da PUC-Rio.

4.3. Testes de produção e quantificação de ozônio.

Para estes experimentos foi utilizada uma célula eletroquímica de acrílico, com formato de paralelepípedo retangular. A célula possui dois compartimentos separados por uma placa de acrílico, que contém em seu centro uma placa porosa de 4 cm de diâmetro por onde ocorre a transferência iônica entre os

compartimentos, como mostra a Figura 14. Os gases formados no anodo e no catodo não foram misturados.

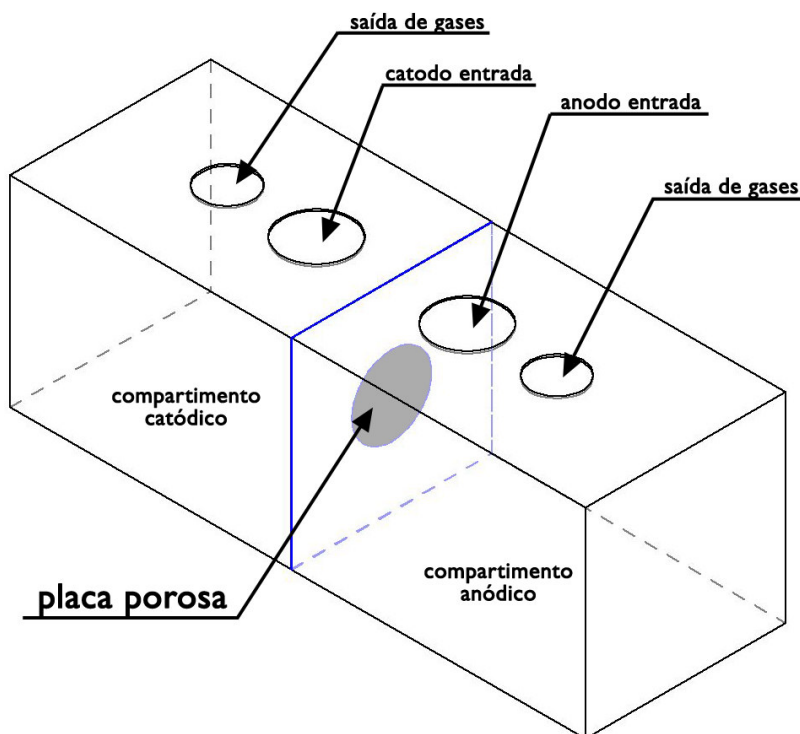


Figura 14. Célula de acrílico de dois compartimentos, utilizada nos experimentos de quantificação da produção de ozônio.

Uma solução tampão de fosfato 1 M ($\text{pH} = 7,0$) foi empregada como solução de trabalho. O volume da solução utilizado em cada experimento foi de 1L. Cada compartimento teve uma saída para os gases. Os gases produzidos no compartimento anódico foram transportados através de mangueiras de silicone até um frasco lavador de capacidade de 250 mL. Os gases formados no compartimento catódico foram levados até uma proveta de 1 L, contendo água, como mostra a Figura 15.

Para evitar um aumento elevado da temperatura da solução de trabalho, a célula eletroquímica foi colocada dentro de uma bacia de plástico, por onde circulava água de torneira.

Foi usado como catodo um eletrodo do tipo DSA de Ti/RuO_2 , e como anodo um eletrodo de Ti/PbO_2 . O eletrodo de Ti/RuO_2 possuía espessura de 0,5 mm, geometria retangular e área aproximada de 15 cm^2 . A placa de Ti/PbO_2 tinha área de 15 cm^2 , e formato retangular.

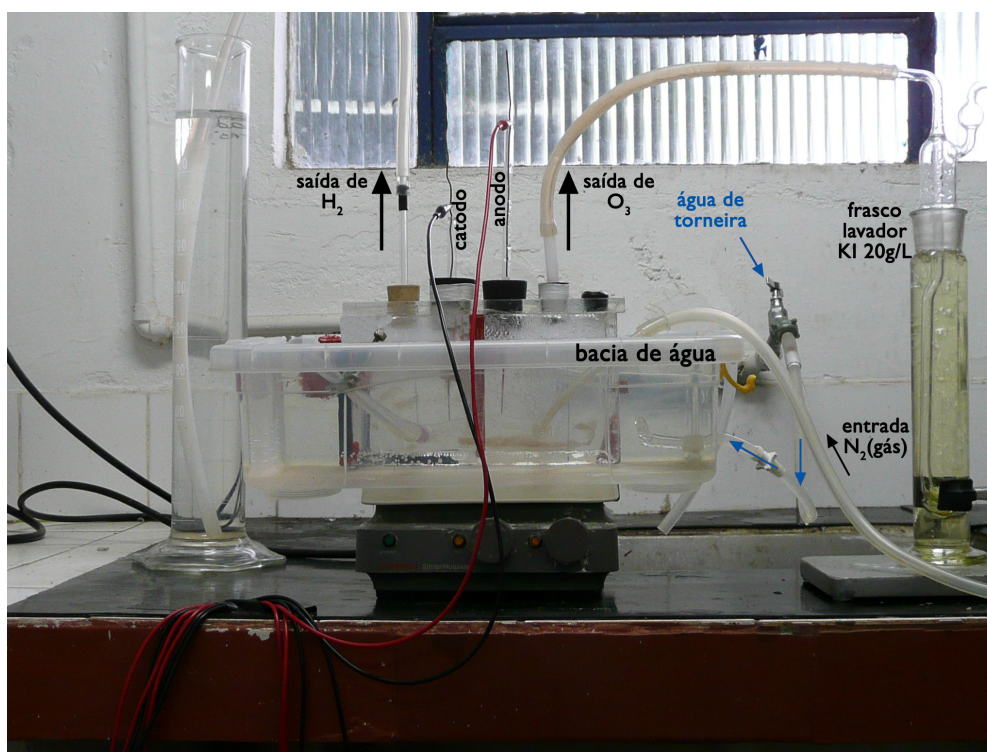
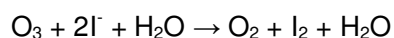


Figura 15. Conjunto experimental utilizado na quantificação do ozônio produzido eletroquimicamente.

O ozônio produzido durante 15 min foi carregado por nitrogênio borbulhado no compartimento anódico até o frasco lavador do anodo, que continha uma solução de KI, 20 g L⁻¹. Após 15 minutos de eletrólise, continuou-se borbulhando nitrogênio na solução por mais 15 minutos, para a remoção do ozônio dissolvido em na solução. As eletrólises foram feitas impondo a corrente elétrica. Os três valores de densidade de corrente imposta foram: 0,5; 1 e 1,5 kA m⁻².

A vazão de nitrogênio borbulhado na solução, durante e depois da eletrólise, foi de 0,4 L min⁻¹. Esta foi determinada a partir de um rotâmetro calibrado previamente, e cuja curva de calibração aparece no apêndice.

O ozônio formado no anodo junto com o oxigênio é transportado até o frasco lavador, contendo iodeto de potássio, onde ocorre a formação de iodo, a partir da oxidação do iodeto pelo ozônio. Esta reação química está representada na equação 4.3.1. A reação do iodeto com o oxigênio é muito lenta (Skoog e West, 1974).



4.3.1

A solução do frasco lavador, contendo o iodo, é transvasada quantitativamente para um balão de Erlenmeyer de 500 mL. O iodo foi titulado com uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,01 M), processo representado pela equação química 4.3.2. Uma solução de amido foi utilizada como indicador. Antes da titulação, 10 mL de H_2SO_4 1M foram adicionados ao balão de Erlenmeyer, pois em meio básico, o iodo se transforma em iodeto e íon hipoiodito que depois sofre desproporcionamento. Estes processos estão representados pelas equações 4.3.3 e 4.3.4.



Para garantir uma boa reprodutibilidade nos resultados, antes de cada experimento, cada eletrodo foi submetido a uma pré-eletrólise de 30 minutos, gerando uma densidade de corrente imposta de 1 kA m^{-2} (Ho et al., 1994).

Todos os reagentes utilizados para quantificar a produção de ozônio foram também da marca VETEC com grau de pureza P.A. As soluções foram preparadas com água destilada e deionizada.

O método de quantificação de ozônio, o modo de preparação das soluções utilizadas e os passos seguidos durante a quantificação foram os utilizados em Eaton et al., (1998).

4.4.

Quantificação de ozônio dissolvido

Para este objetivo foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro com 500 mL de capacidade, que aparece na Figura 16.

O volume de solução utilizado em cada experimento foi de 400 mL. A solução tampão de fosfato 0,1 M, pH = 7 foi mantida com agitação durante todo o experimento.

Para evitar um aumento elevado da temperatura da solução de trabalho, colocou-se a célula eletroquímica numa bacia de plástico. Pela bacia circulava água de torneira.

A célula eletroquímica tem cinco bocas para a entrada dos eletrodos, para a extração de amostras e para a saída dos gases. Uma das bocas de saída foi conectada a um frasco lavador de gás, contendo 250 mL de uma solução de KI 20 g L⁻¹, para degradar o ozônio que saía da célula eletroquímica, cuja inalação é prejudicial. As amostras foram extraídas com a ajuda de uma seringa, que ficava conectada a uma mangueira fina de silicone, introduzida na solução durante o experimento. A mangueira de silicone passava pelo centro de uma rolha encaixada numa das entradas da célula eletroquímica.

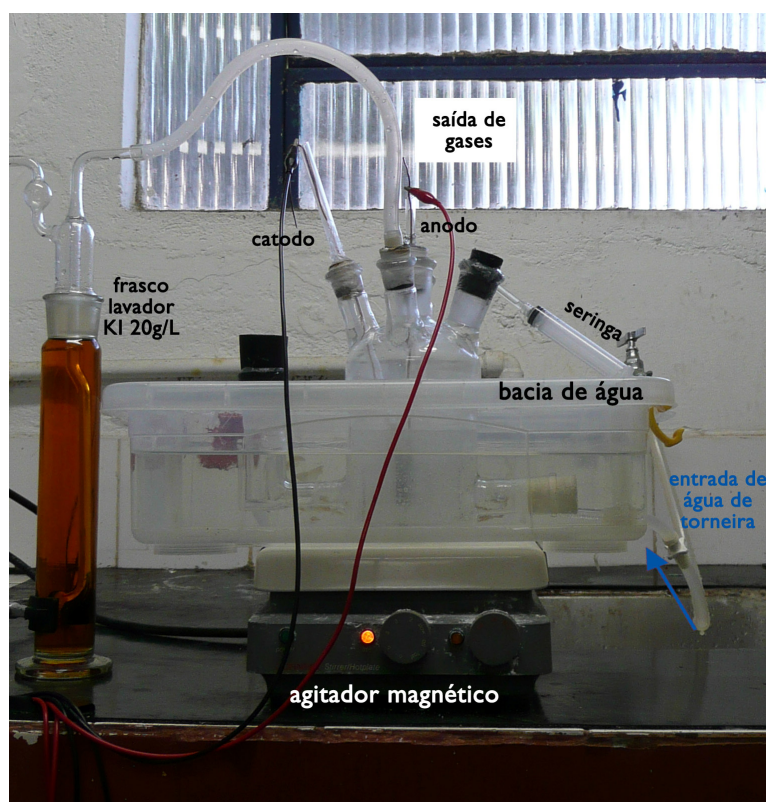


Figura 16. Célula de vidro de 0,5 L utilizada nos experimentos de quantificação do ozônio dissolvido em regime galvanostático a diferentes valores de corrente.

O anodo de Ti/PbO₂ possuía área geométrica de 15 cm². Foi utilizado como catodo um eletrodo DSA de Ti/RuO₂, com área de 15 cm².

Os experimentos foram realizados à corrente imposta e os valores de densidade de corrente aplicados foram 0,5; 1 e 1,5 kA m⁻². A concentração foi monitorada durante 120 minutos. Em determinados intervalos de tempo retirou-se uma amostra da solução para a análise quantitativa do ozônio dissolvido em solução. A partir destes dados foram construídas curvas de concentração de

ozônio dissolvido em função do tempo. O método do Índigo foi utilizado para a quantificação do ozônio dissolvido em solução.

O método do índigo para determinar a concentração de ozônio residual em soluções aquosas é baseado na capacidade que o ozônio tem de reagir com a molécula de índigo, transformando-a num composto sem capacidade de absorver radiação de luz visível. Deste modo, a solução de índigo apresenta um tom de cor azul menos intenso. A diminuição da absorbância da solução de índigo é linear em relação à concentração de ozônio. A constante de proporcionalidade a 600 nm é de $0,42 \text{ L cm}^{-1} \text{ mg}^{-1}$. Daí se conclui que uma solução de índigo diminuirá em 0,42 sua absorbância quando a concentração de ozônio na solução de índigo for 1 mg L^{-1} , e a absorbância for medida numa cubeta com passo ótico igual a 1cm.

O padrão de índigo utilizado para quantificar o ozônio foi da marca Sigma–Aldrich com grau de pureza P.A. Todas as soluções foram preparadas com água destilada e deionizada.

O método de quantificação do ozônio em solução, o modo de preparação das soluções utilizadas e os passos seguidos durante a quantificação foram os utilizados em Eaton et al., (1998).

4.5.

Caracterização eletroquímica da atrazina pela técnica de voltametria cíclica.

Experimentos de voltametria cíclica foram realizados com o intuito de determinar se a atrazina apresenta algum pico de oxidação ou redução (atividade eletroquímica).

Os experimentos foram realizados numa célula de vidro de três eletrodos, apresentada na Figura 13.

A solução de trabalho foi uma solução tampão de fosfato 0,1 M (pH=7) contendo também o pesticida com concentração 1 mg L^{-1} . A solução foi preparada com água destilada e deionizada.

Como eletrodo de estudo foi empregado o Ti/PbO_2 e o Ti/RuO_2 , com área geométrica de 3 cm^2 . O contra-eletrodo utilizado foi o DSA de Ti/RuO_2 , com uma área superficial de 10 cm^2 . O eletrodo de referência foi um eletrodo de $\text{Ag/AgCl/Cl}^-_{\text{sat}}$, construído em laboratório.

Como durante a produção do ozônio o eletrodo de Ti/PbO_2 fica polarizado positivamente (anodo), o intervalo de potencial estudado com ele foi de 0,6 V – 2,4 V. Por outro lado, como durante a produção de ozônio o eletrodo de Ti/RuO_2

funciona como catodo, a faixa de potencial do voltamograma foi de 0,1 V a -1,2 V, em relação ao eletrodo de referencia de Ag/AgCl.

Os voltamogramas foram obtidos a uma velocidade de varredura de 10 mV/seg, e para a obtenção dos mesmos foi utilizado um Analisador Voltamétrico BAS, modelo CV50W, pertencente ao Laboratório de Eletroanalítica do Departamento de Química da PUC-Rio.

Para garantir uma boa reprodutibilidade nos resultados cada eletrodo foi submetido a uma pré-eletrólise. Nesta foi imposta uma densidade de corrente de $0,1 \text{ kA m}^{-2}$, durante 30 minutos (Ho et al, 1994).

A solução de atrazina foi preparada a partir de um padrão analítico da marca Pestanal® com 96% de pureza. A solução foi preparada com água destilada e deionizada.

4.6.

Degradação de atrazina com ozônio em batelada.

A degradação da atrazina com ozônio gerado eletroquimicamente *in situ* foi realizada numa célula eletroquímica de vidro, com capacidade de 500 mL, apresentada na Figura 16.

O volume de solução utilizado em cada experimento foi de 400 mL, mantido em agitação durante todo o experimento. A solução de trabalho foi um tampão de fosfato 0,1 M (pH=7), contendo atrazina na concentração de 1 mg L^{-1} .

Para evitar um aumento elevado da temperatura da solução de trabalho a cela eletroquímica foi colocada em uma bacia de plástico. Pela bacia circulava água de torneira.

A célula eletroquímica tem cinco aberturas para a entrada dos eletrodos e para a saída dos gases. Uma das aberturas de saída foi conectada a um frasco lavador de gás, contendo 250 mL de uma solução de KI 20 g L^{-1} , para degradar o ozônio que saia da célula eletroquímica, cuja inalação é prejudicial.

O ozônio foi produzido no anodo de Ti/PbO₂ com área geométrica de 15 cm^2 . Foi utilizado como catodo um ânodo dimensionalmente estável de Ti/RuO₂, com área de aproximadamente 15 cm^2 .

Os experimentos de degradação foram realizados por meio de corrente imposta (regime galvanostático) para diferentes valores de densidade de corrente ($0,5$; 1 e $1,5 \text{ kA m}^{-2}$). Nos testes de degradação a corrente imposta, que duraram 360 minutos, a solução foi mantida em agitação. Em determinados intervalos de tempo foram retiradas amostras da solução para a análise

quantitativa da atrazina e de seus subprodutos. As amostras foram extraídas com ajuda de uma seringa, como já explicado no item 4.4.

A partir destes dados foram construídas as curvas de degradação da atrazina e seus produtos de degradação, em função do tempo da atrazina e seus produtos de degradação. A partir das curvas pode-se determinar o tempo necessário para obter uma determinada conversão do pesticida, para os diferentes valores de corrente imposta.

A quantificação do pesticida e dos derivados foi feita utilizando a técnica de cromatografia líquida de elevado desempenho (HPLC). A solução de atrazina foi preparada a partir de um padrão analítico da marca Pestanal® com 96% de pureza. A solução foi preparada como água destilada e deionizada.

4.7.

Análise quantitativa da atrazina e dos seus subprodutos por cromatografia líquida (HPLC).

A degradação da atrazina foi acompanhada por cromatografia líquida de alta eficiência com um cromatógrafo VARIAN, Modelo Pro Star 325 UV/Vis, equipado com espectrofotômetro UV/Vis, como detector. A coluna de separação foi uma Microsorb C18 (150 mm comprimento $\times$ 4,6 mm diâmetro interno, 5 μ m diâmetro de partícula, VARIAN, Palo Alto, CA, USA). A fase móvel foi metanol e água na razão de 65:35 (v/v), a uma vazão de 0,5 mL min⁻¹, a 25 °C. O volume de injeção foi de 100 μ L. O comprimento de onda foi de 222 nm, selecionado a partir do espectro de absorção de uma solução de atrazina, de concentração 1 mg L⁻¹, e de uma solução previamente oxidada em batelada que contem os subprodutos de degradação, no anexo. Este ensaio foi realizado com um espectrofotômetro UV/Vis, de duplo feixe da VARIAN, Modelo Carry-100.

As amostras não foram submetidas a qualquer processo de concentração antes de serem analisadas no cromatógrafo. As concentrações de atrazina e dos subprodutos de degradação foram determinadas pelo método de curva de calibração. As curvas de calibração da atrazina e dos subprodutos (desetilatraxina e desisopropilatraxina) foram feitas utilizando padrões analíticos da Pestanal®. As soluções foram preparadas com água destilada e deionizada. As curvas de calibração foram feitas a partir da medição da área sob o pico para 5 valores de concentração: 0,1; 0,25; 0,5; 0,75 e 1 mg L⁻¹. As curvas foram feitas em triplicata, e a partir do valor médio da área para cada concentração, foram plotados os pares correspondentes de área e concentração dos padrões. Após

esse processo, obtiveram-se as retas de concentração em função da área do pico, a partir do ajuste linear dos dados. Com as equações das retas determinaram-se as concentrações, a partir das áreas obtidas nos cromatogramas.

4.8.

Determinação das características do leito da coluna, a partir de ensaios de transporte de massa.

Este estudo teve como finalidade determinar a porosidade, a dispersividade do meio poroso, assim como o tempo de residência médio.

A coluna utilizada nos estudos de degradação em meio poroso é feita de acrílico e tem forma cilíndrica. Ela está dividida em três partes, que se juntam através de roscas. Pode ser observado na Figura 17 que as partes 1 e 2 apresentam um tubo lateral de 4 mm de diâmetro interno, que possibilita a retirada de amostras da solução. O tamanho completo da coluna é de 26 cm e seu diâmetro interno é de 4 cm.

O material utilizado para preencher a coluna foi areia lavada. Depois de secar o material em estufa, durante 48 horas a 80°C, foram pesados 100 g do mesmo e peneirados. Foram utilizadas peneiras com diferentes tamanhos de malha, com o objetivo de determinar a composição granulométrica da areia. Foram utilizados quatro peneiras com tamanho de malha de 0,59; 0,21; 0,062 e 0,02 mm.

Antes de preencher a coluna com a areia esta última foi lavada com água de torneira dentro de uma vasilha. A lavagem provocou a remoção das frações menos pesadas que compunham a areia, esta última sendo mais leve foi arrastada pela água.

O enchimento da coluna foi feito com a mesma em posição vertical, introduzindo-se a areia e mantendo o nível da água, no interior da coluna, um pouco acima do material poroso.



Figura 17. Coluna de acrílico desmontada, utilizada para a degradação da solução de atrazina em meio poroso sobre regime de fluxo contínuo.

O enchimento foi feito até aproximadamente o meio da coluna, onde foi colocado um papel de filtro de filtragem rápida, logo depois um dos eletrodos, seguido de uma camada de bolas de vidro de 6 mm de diâmetro e depois o segundo eletrodo. Após o segundo eletrodo, foi colocado outro papel de filtro, e acima deste, foi assentado o restante da areia até o preenchimento completo da coluna. Para determinar as propriedades hidrodinâmicas da coluna foi conduzido um ensaio de transporte de massa.

O ensaio foi realizado utilizando-se como traçador uma solução de cloreto de potássio (KCl), com concentração de cerca de 1000 mg L^{-1} . A solução de KCl foi bombeada com uma vazão volumétrica de $0,5 \text{ ml min}^{-1}$, através da coluna, posicionada horizontalmente, com uma bomba dosadora peristáltica, marca Milan, Modelo BP-200. O efluente de saída da coluna foi amostrado periodicamente, determinando-se a concentração de KCl a partir de medidas de condutividade elétrica. Para a obtenção da concentração de KCl nas amostras de efluente, foi feita uma curva de calibração de concentração versus condutividade elétrica, para soluções padrão, com diferentes concentrações de KCl. A curva de calibração é apresentada no anexo. A bomba dosadora

peristáltica foi calibrada previamente e a curva de calibração é apresentada no anexo deste trabalho.

Um modelo de adveção-dispersão foi ajustado aos dados obtidos para calcular a dispersividade e porosidade do leito poroso (Fetter 1992.)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4.7.1)$$

Onde: C é a concentração de cloreto de potássio (mg L^{-1}); t é o tempo transcorrido (min); D é o coeficiente de dispersividade ($\text{cm}^2 \text{ min}$); $v_x = q/(A*n)$ é a velocidade intersticial média da água (cm min^{-1}); q é vazão volumétrica da solução injetada (ml min^{-1}); A é a área transversal da coluna; n é a porosidade do material que compõe a coluna e x é a distância medida a partir do ponto de entrada do efluente (cm). A dispersividade α (cm) é igual a D/v_x .

Dada a condição inicial e as de contorno,

$$C(x,0) = 0 \quad x \geq 0 \quad \text{condição inicial}$$

$$C(0,t) = C_0 \quad t \geq 0 \quad \text{condição de contorno}$$

$$C(\infty,t) = 0 \quad t \geq 0 \quad \text{condição de contorno}$$

A solução da equação 4.7.1 para estas condições é:

$$C = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - v_x t}{2\sqrt{Dt}} \right) + \exp \left(\frac{xv_x}{D} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + v_x t}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (4.7.2)$$

Depois de obtidos os dados de concentração de KCl, em função do tempo, foram determinados os valores de v_x e D da equação 4.7.2 para $x = 26$ cm (tamanho da coluna), com auxílio do programa ORIGIN. Este programa utiliza o algoritmo de Levenberg–Marquardt para realizar ajustes de curvas não lineares. Conhecendo v_x , A e q calcula-se a porosidade da coluna, n .

4.9.

Ensaio de degradação de pesticidas em meio poroso (coluna).

O objetivo desta etapa foi avaliar a eficácia da degradação em meio poroso, em função da corrente aplicada. Os ensaios foram realizados na coluna já descrita no item anterior. A coluna montada e preenchida com areia é ilustrada na Figura 18. Os eletrodos de aproximadamente 15 cm^2 de área foram

colocados perpendiculares ao fluxo, ocupando toda a seção transversal da coluna. Como catodo foi utilizado um eletrodo expandido do tipo DSA de Ti/RuO₂. Como anodo utilizou-se um eletrodo expandido do tipo DSA de Ti/PbO₂. O PbO₂ foi eletrodepositado sobre um substrato de titânio, procedimento explicado no item 4.1. Entre os eletrodos houve uma camada de bolas de vidro de 6 mm de diâmetro.

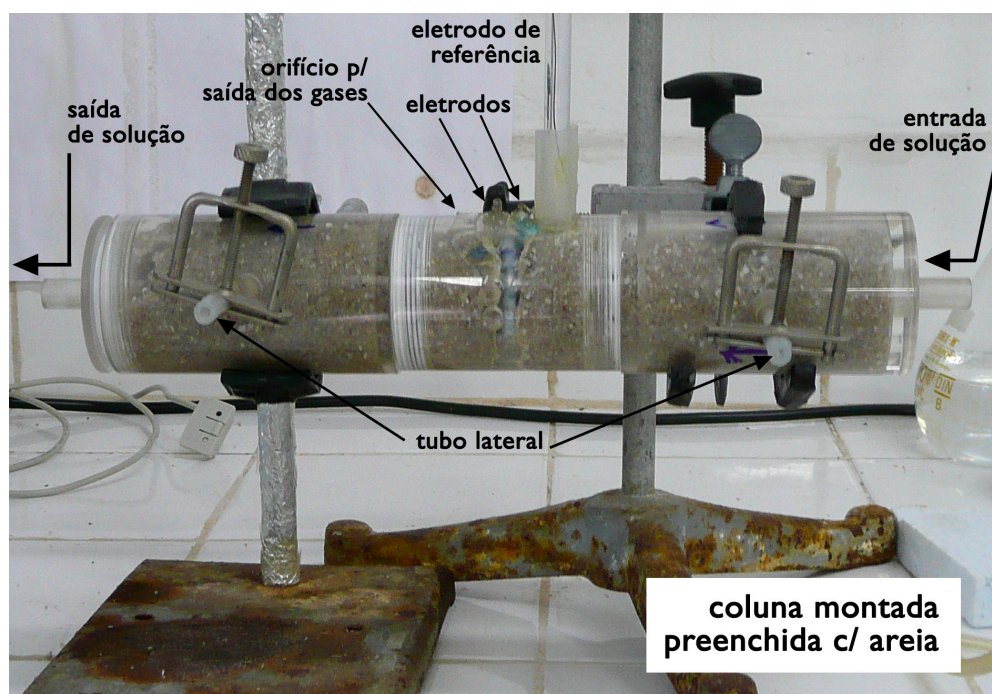


Figura 18. Coluna utilizada nos testes de degradação de atrazina em meio poroso simulando as condições de um aquífero.

Dos dois eletrodos o anodo é o que primeiro encontrou a solução fluindo pelos poros. Numa posição a jusante dos eletrodos, havia um orifício de 3 mm, para saída dos gases produzidos pela eletrólise da água.

Durante os experimentos foi bombeada uma solução tampão de fosfato 0,1 M e pH = 7, contendo também o pesticida em concentração 1 mg L⁻¹. A solução foi bombeada com uma vazão de 0,5 mL min⁻¹.

Os experimentos de degradação tiveram duração de 8 horas. De hora em hora, retirava-se aproximadamente 1 mL de solução da coluna, abrindo as chaves que comprimiam as mangueiras de silicone, inseridas nos tubos laterais, situados a 6,5 cm a jusante e a montante do centro da coluna (Figura 16). Amostras foram retiradas também na saída da coluna. Os experimentos foram feitos sob corrente imposta. Foi feito um experimento aplicando uma corrente de

400 mA, outro de 600 mA e um último sem aplicar corrente, que serve como controle. O potencial do anodo foi medido utilizando um eletrodo de referência de Ag/AgCl.