

5

Resultados e discussão

5.1. Caracterização dos eletrodos de trabalho (β -PbO₂).

De forma geral, os depósitos obtidos apresentaram uma boa adesão ao substrato e ocorreu deterioração durante os experimentos de degradação, que posteriormente foram utilizados.

A micrografia obtida através da técnica de MEV é apresentada na Figura 19. Ela revela que este filme possui uma morfologia constituída por grandes grãos interligados por fronteiras descontínuas, formando assim uma topografia bastante acidentada, caracterizada por grande concentração de picos e vales.

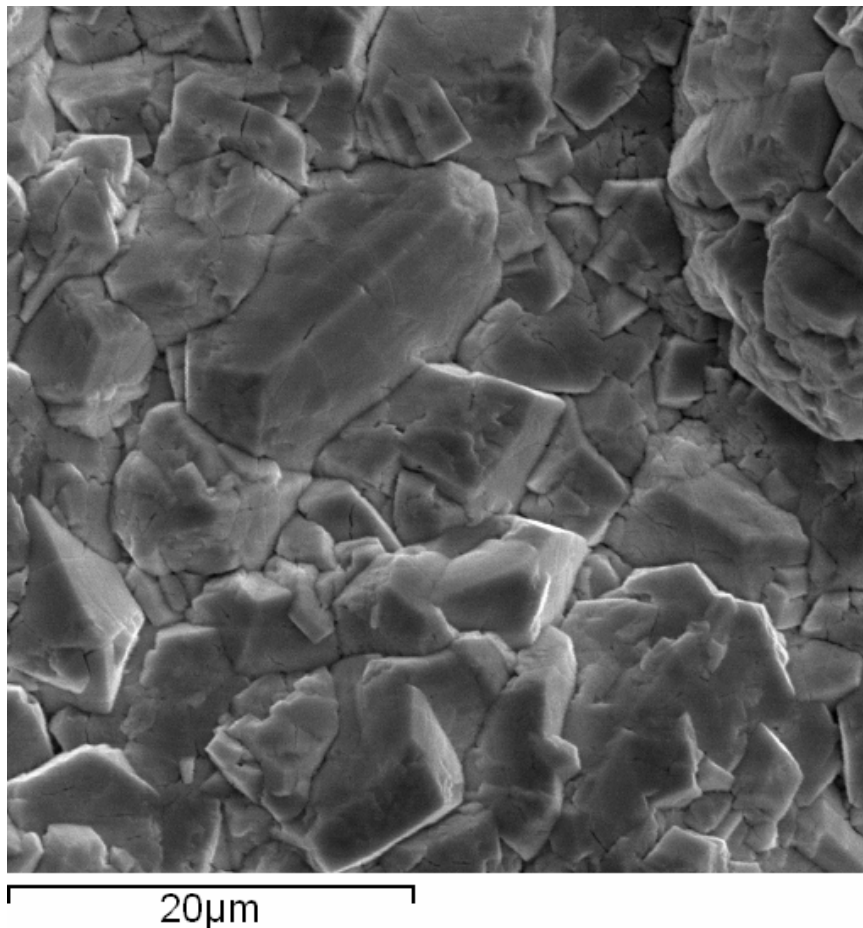


Figura 19. Micrografia obtida para o filme de PbO₂, preparado por eletrodeposição.

A Figura 20 mostra o difratograma de raios-X, obtido para os filmes de PbO_2 , eletrodepositados sobre suporte(s) de titânio, previamente platinizado(s). As amostras utilizadas no estudo de DRX foram iguais às empregadas nos estudos de MEV.

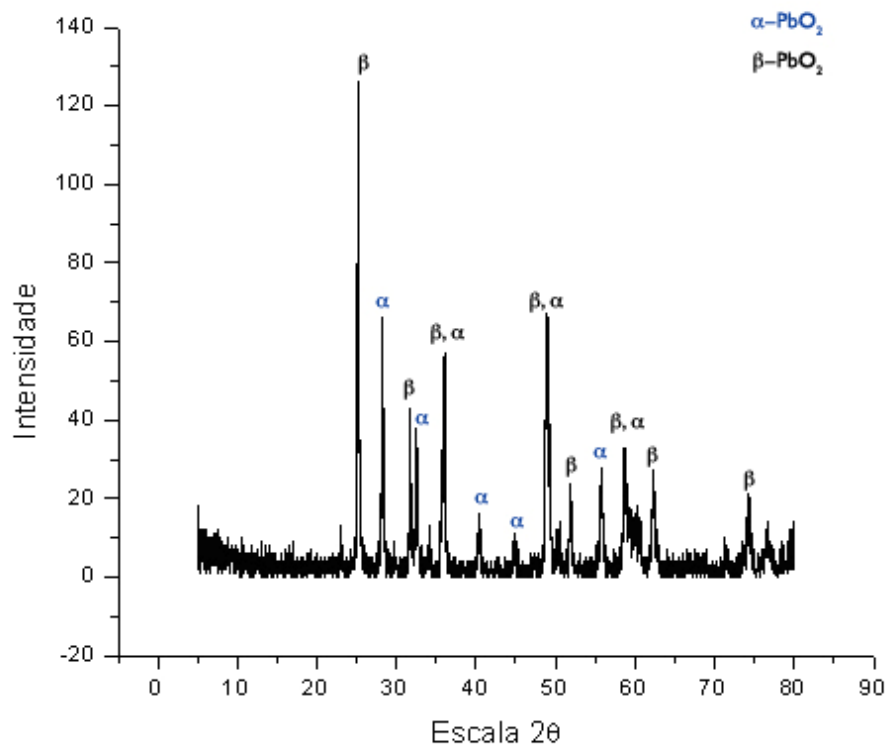


Figura 20. Difratograma de raios-X do depósito de PbO_2 .

Conforme mostra a Figura 20, os difratogramas de raios-X é caracterizado pela presença de picos de base estreita bem definidos, revelando assim que os filmes de PbO_2 , obtidos em meio ácido, possuem um elevado grau de cristalinidade. Os valores do ângulo 2θ , referente a cada pico presente no difratograma apresentado na Figura 20, confirmam a presença da fase $\beta\text{-PbO}_2$ (estrutura rútilica), mas também da fase $\alpha\text{-PbO}_2$.

A análise quantitativa realizada apontou 57% da fase β no depósito. Apesar da fase α constituir a minoria, sua presença no depósito, em elevada proporção, não era esperada, pois segundo a literatura, o processo de eletrodeposição em meio ácido, suprime a formação da fase α , resultando na obtenção preferencial da fase β .

5.2.

Resultados da produção eletroquímica de ozônio.

Este estudo teve como finalidade avaliar a produção mássica de ozônio por via eletroquímica para três valores de densidade de corrente, utilizando anodos de Ti/PbO₂ obtidos por eletrodeposição em nosso laboratório em uma solução tampão de fosfato de concentração 1 M como eletrólito.

Os valores da taxa de produção de ozônio e da taxa de produção de ozônio, normalizada com relação à área geométrica do eletrodo, assim como da eficiência da produção de ozônio, para diferentes valores de corrente imposta, são apresentados na Tabela 7.

As taxas de produção de ozônio pelo sistema, após um período de 15 minutos, foram de 4,4; 19,5 e 39,1 mg h⁻¹, para as densidades de corrente 0,5, 1,0 e 1,5 kA m⁻², respectivamente.

Tabela 7. Resultados dos experimentos de produção de ozônio em regime de corrente imposta.

Densidade de Corrente (kA m ⁻²)	Taxa de produção de O ₃ ± Intervalo de Confiança (mg h ⁻¹)	Taxa Normalizada com relação à Área ± Intervalo de Confiança (mg h ⁻¹ cm ⁻²)	Eficiência ± Intervalo de Confiança (%)
0,5	4,4 ± 1,0	0,29 ± 0,07	1,959 ± 0,005
1	19,5 ± 2,3	1,3 ± 0,2	6,69 ± 0,04
1,5	39,1 ± 1,0	2,61 ± 0,07	5,826 ± 0,002

Pode ser observado que o aumento da corrente incrementa a taxa de produção de ozônio, assim como, a taxa de produção de ozônio normalizada com relação à área geométrica.

Observou-se também que os valores de eficiência da produção de ozônio dependem do valor da densidade de corrente aplicada. O valor da eficiência para 0,5 kA m⁻² é muito menor do que os valores de eficiência para 1 kA m⁻² e 1,5 kA m⁻².

Os valores de rendimento eletrolítico da produção de ozônio, para as densidades de corrente de 1,0 kA m⁻² e 1,5 kA m⁻² estão em concordância com resultados observados por outros autores, obtidos em condições similares às

deste trabalho. Valores de eficiência da produção de ozônio à temperatura ambiente (25°C), com depósitos de PbO_2 , e em eletrólitos constituídos por oxianions (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^-), encontram-se em torno de 5 % para densidades de corrente entre 1,0 - 4,0 kA m^{-2} (Graves et al., 1992).

5.3. Determinação do ozônio dissolvido.

Estes testes tiveram como objetivo quantificar a concentração de ozônio dissolvido no eletrólito, durante a eletrólise, para diferentes valores de corrente aplicados (0,5, 1,0 e 1,5 kA m^{-2}). Na Figura 21 estão apresentadas as curvas de concentração de ozônio em solução para os diferentes tempos de eletrólise. Nota-se que a saturação da solução com ozônio é alcançada após aproximadamente 50 minutos do início de operação do sistema, quando as correntes aplicadas foram 1,0 e 1,5 kA m^{-2} . Para 0,5 kA m^{-2} , no entanto, a saturação é atingida após 60 minutos. Observa-se que, com o aumento da corrente, há uma elevação da concentração de ozônio de saturação em solução. O aumento da corrente aumenta a produção de ozônio e sua pressão parcial. A concentração de ozônio dissolvido é diretamente proporcional à pressão parcial de ozônio e a constante de proporcionalidade é a constante da lei de Henry.

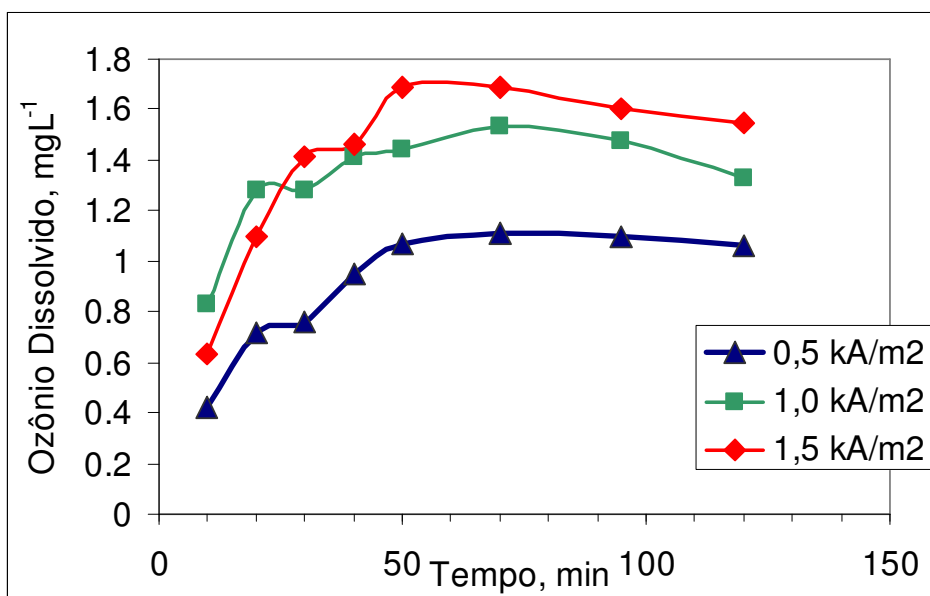


Figura 21. Dependência da concentração de ozônio dissolvido com a corrente.
Condições: eletrólito solução tampão de fosfato 0,1 M, pH 7, anodo de PbO_2 .

A taxa de produção de ozônio a $1,5 \text{ kAm}^{-2}$ é duas vezes maior que a taxa a $1,0 \text{ kAm}^{-2}$. No entanto, as concentrações do ozônio no momento da saturação da solução para estas duas correntes são similares, como mostra a Figura 21.

5.4.

Experimentos de polarização potencioestática *quasi-estacionária*.

Para a obtenção experimental do coeficiente de Tafel, para os processos eletroquímicos de formação de oxigênio e ozônio, registrou-se a curva de polarização, potencial (E) *versus* corrente (I), em condição quase estacionária (procedimento descrito no item 4.2) a fim de assegurar que a corrente anódica medida seja limitada apenas pela resistência faradáica, associada ao processo de transferência eletrônica, e não pelo transporte de massa da espécie eletroativa na interface eletrodo/solução.

A partir dos dados experimentais de I *versus* E , o tratamento de Tafel foi aplicado para a aproximação de elevado sobrepotencial ($\eta \geq 0,1 \text{ V}$), consistindo da linearização das curvas de polarização, de onde se obteve o perfil E *versus* $\ln I$. Para o eletrodo investigado o fenômeno da histerese foi desprezível.

A curva de Tafel apresentou uma linearidade no domínio das baixas densidades de corrente e uma curvatura ascendente para valores superiores de corrente. De acordo com a literatura (da Silva et al., 2001; Shub e Reznik, 1985) este desvio da linearidade é devido ao somatório das resistências ôhmicas não compensadas (R_Ω), presente na interface eletrodo/solução, a qual é dada por $R_\Omega = R_{\text{solução}} + R_{\text{filme}}$. No entanto, a baixa resistividade do $\beta\text{-PbO}_2$ ($0,95 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$) (R), aliada a reduzida espessura do filme, faz com que $R_{\text{filme}} \rightarrow 0$ e que, portanto, $R_\Omega = R_{\text{solução}}$.

A correção das curvas E *versus* $\ln I$, para a influência da queda ôhmica IR_Ω , foi feita empregando-se o procedimento originalmente proposto por Shub e Reznik (1985). O valor de $R_\Omega = 4,5 \Omega$ foi obtido para o eletrodo e eletrólito investigado. Após a correção para IR_Ω foi observado um valor do coeficiente de Tafel igual a 147 mV . A Figura 22 mostra a curva de Tafel, E *versus* $\ln I$ representativa dos processos de formação de oxigênio e ozônio, obtida à temperatura ambiente ($T=24^\circ\text{C}$), após a correção da queda ôhmica. O eletrólito suporte utilizado foi uma solução tampão de fosfato $0,1 \text{ M}$ e $\text{pH } 7$.

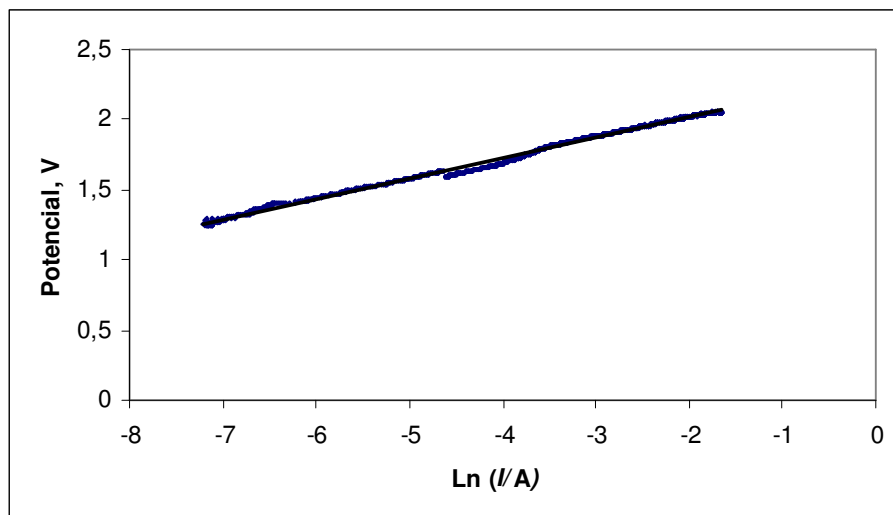


Figura 22. Curva de Tafel corrigida para IR_{Ω} .

Observa-se para a faixa de potenciais varrida um valor único do coeficiente de Tafel. O fato de haver uma única linearidade após a correção para IR , revela que o desvio da linearidade observado nos dados brutos é devido somente à resistência ôhmica não compensada, sendo, portanto a cinética independente do domínio do sobrepotencial explorado.

O valor numérico do coeficiente de Tafel apóia a etapa de descarga primária de água como sendo a edv ; a diferença entre o valor teórico do coeficiente de Tafel (51 mV) neste caso é atribuída à variação ocorridas no coeficiente de transferência eletrônica aparente.

5.5.

Voltametria cíclica.

A voltametria cíclica foi realizada com o intuito de caracterizar, eletroquimicamente, o eletrodo de Ti/RuO_2 (DSA), polarizado negativamente e o eletrodo de Ti/PbO_2 , polarizado positivamente.

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica muito útil para analisar os processos que ocorrem na interface eletrodo/solução. A medição da corrente, enquanto o potencial vai sendo alterado, pode dar informação sobre as reações que ocorrem na superfície do eletrodo. A voltametria cíclica é comumente aceita como a técnica eletroquímica mais sensível para a caracterização eletroquímica, quando óxidos metálicos são utilizados como eletrocatalisadores (Trassati 1994).

A Figura 23 apresenta o voltamograma cíclico representativo do comportamento eletroquímico de Ti/RuO_2 , polarizado negativamente (catodo) em

solução tampão de fosfato 0,1 M contendo o pesticida com concentração 1 mg L^{-1} . A velocidade de varredura foi de 10 mV seg^{-1} e a temperatura 25°C . Na figura está indicado com setas os dois picos de redução e um pico de oxidação. Este comportamento tem sido citado na literatura por vários autores (Pospisil et al., 1995; Ignjatovic et al., 1993).

Os dois picos de redução exibidos pela atrazina, e em geral, pelas triazinas refletem duas etapas de redução, envolvendo 2 elétrons cada uma. É consenso entre os autores que a primeira etapa de redução corresponde à substituição do cloro da posição 2 por um hidrogênio e a formação da atrazina declorada (Pospisil et al., 1995). No entanto, alguns autores atribuem o segundo pico à remoção do grupo etila da atrazina, formando a desetil-atrazina, processo no qual também estão envolvidos dois elétrons (Pospisil et al., 1995). Outros autores o relacionam com a adição de hidrogênio ao anel triazínico da molécula de atrazina declorada, como por exemplo, Ignjatovic et al. (1993). Importante é ressaltar a influencia do pH na redução eletroquímica da atrazina, pois a reação de redução ocorre em pouca extensão ou não ocorre, em soluções com pH acima de 4,5, pois, a transferência eletrônica ocorre com a atrazina protonada (Pospisil et al., 1995, Ignjatovic et al., 1993).

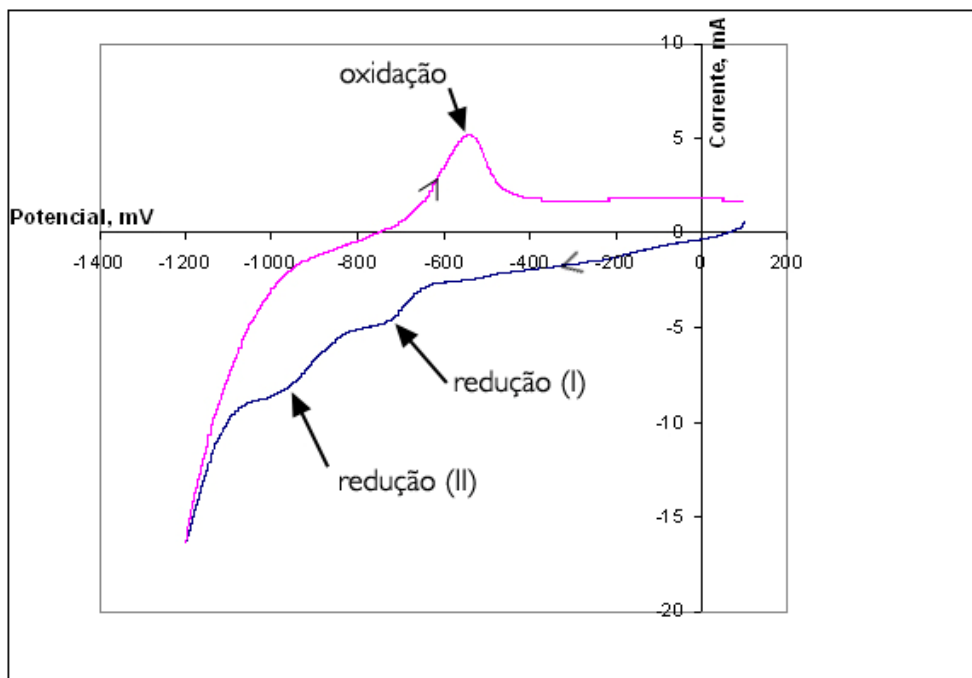


Figura 23. Voltamograma cíclico do eletrodo de Ti/RuO_2 em solução tampão de fosfato, 0,1 M (pH=7) + 1 mg L^{-1} de atrazina.

Os experimentos realizados neste estudo foram feitos a pH 7, por isso os picos de redução que aparecem no voltamograma são de pouca intensidade. Este fato leva a concluir que durante os experimentos de degradação, realizados a pH 7, a degradação da atrazina pela via da redução eletrolítica deve contribuir pouco com a degradação deste pesticida.

A Figura 24 mostra o voltamograma cíclico representativo do comportamento eletroquímico de Ti/PbO₂, polarizado positivamente (anodo) em solução tampão de fosfato 0,1 M, contendo também o pesticida com concentração 1 mg L⁻¹. A velocidade de varredura foi 10 mVseg⁻¹ e a temperatura 25°C.

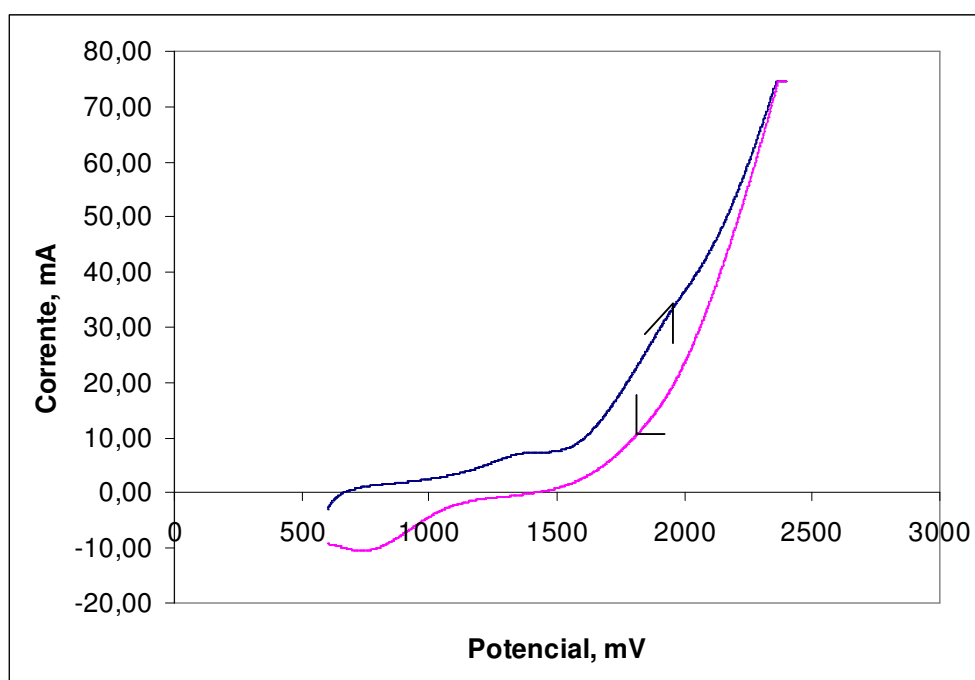


Figura 24. Voltamograma cíclico do eletrodo de Ti/PbO₂ em solução tampão de fosfato, 0,1 M (pH 7) + 1mg L⁻¹ de atrazina.

Na faixa de potencial entre 600 mV e 1500 mV o voltamograma não apresenta nenhum pico expressivo que evidencie algum processo eletroquímico na superfície do eletrodo. Para valores de potencial maiores que 1500 mV o aumento significativo da corrente se deve à produção de oxigênio.

5.6.

Degradação da atrazina em batelada.

A degradação da atrazina pode ocorrer por meio de duas vias principais: a primeira é a oxidação com o ozônio molecular, predominante a valores baixos de pH. A ozonização direta da atrazina raramente produz sua mineralização, devido ao ataque seletivo do ozônio à molécula do composto orgânico. Por outro lado, o significativo aumento do poder de oxidação do processo de ozonização, em condições básicas pode ser atribuído à predominância do mecanismo indireto de degradação. Este inclui a geração de radicais hidroxila, pela decomposição do ozônio em solução aquosa, catalisada especialmente pelo íon hidroxila, processo representado pela equação 3.6.1.

Em pH 7 (neutro), a decomposição de ozônio ocorre com formação de radicais hidroxila, sendo a atrazina nestas condições degradada, tanto por reação direta com a molécula de ozônio, como por meio da degradação indireta com radical hidroxila.

O eletrodo de PbO_2 tem a característica de gerar, concomitantemente, uma elevada quantidade de $\bullet\text{OH}$, resultando na completa mineralização dos poluentes persistentes. O PbO_2 exibe elevado sobrepotencial para a reação de evolução de oxigênio e hidrogênio em eletrólitos aquosos, e como consequência a ocorrência de uma ampla faixa de potencial na qual a corrente de base é muito baixa.

O eletrodo de PbO_2 é um eficiente gerador de radicais hidroxila que ficam adsorvidos na superfície do eletrodo. Esta reação é a que inicia o mecanismo de formação de ozônio e oxigênio a partir da eletrólise da água (ver mecanismo de formação de oxigênio/ozônio na sessão 3,7). Em outras palavras, o PbO_2 exibe um comportamento não ativo, que faz com que sua superfície não interaja com os radicais hidroxila, resultando na geração de grande quantidades de $\bullet\text{OH}$, sem a formação de óxidos superiores, por estar o chumbo em seu estado de oxidação máxima. A platina, por exemplo, é um eletrodo ativo. Ou seja, os radicais hidroxila eletrogerados, a partir da decomposição da água, oxidam os átomos de platina na superfície, conduzindo à rápida formação de oxigênio.

Na Figura 25 são apresentadas as curvas de degradação em batelada de uma solução de 1 mg L^{-1} de atrazina contendo, como eletrólito suporte, uma solução tampão de fosfato $0,1 \text{ M}$ a pH 7. As degradações foram feitas aplicando diferentes densidades de corrente: $0,5$; $1,0$ e $1,5 \text{ kAm}^{-2}$. Pode ser observado que a velocidade de degradação da atrazina é maior quando se aumenta a corrente

aplicada. O valor de 90% de degradação foi alcançado num período de 180 minutos para a maior densidade de corrente utilizada. Entretanto, quando se aplicaram densidades de corrente de 0,5 e 1,0 kAm⁻² esse valor de degradação da atrazina foi obtido aos 250 e 360 minutos, respectivamente. Este comportamento pode ser justificado pela maior produção das espécies oxidantes •OH/O₃, na medida em que se eleva a corrente aplicada.

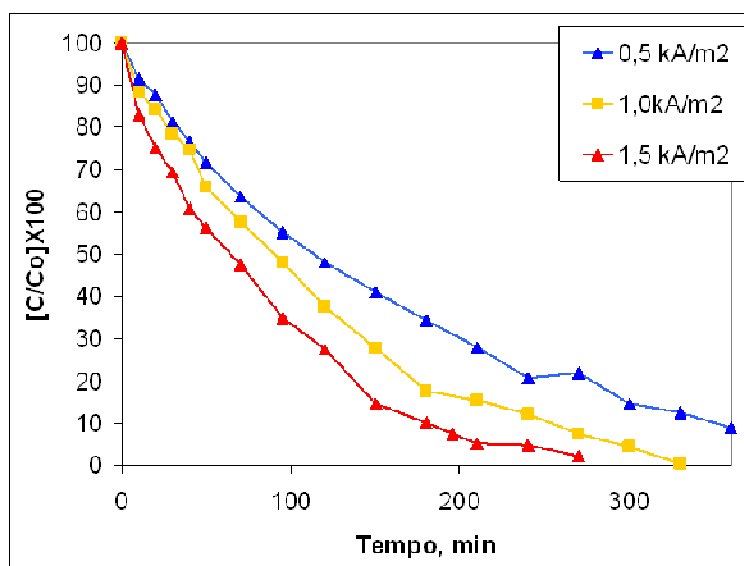


Figura 25. Curvas de depleção da atrazina para diferentes valores de correntes aplicadas.

Em geral os mecanismos de oxidação por ozônio incluem a oxidação direta pelo ozônio ou a oxidação pelo radical hidroxila. A oxidação direta é mais seletiva e predomina em condições ácidas enquanto que a oxidação via radical é menos seletiva e predomina em condições básicas.

É interessante notar que todas as reações podem ser descritas pelo modelo cinético simples de pseudo-primeira ordem sem levar em consideração as diversas condições da reação. Comumente o modelo cinético de pseudo-primeira-ordem é utilizado para descrever a reação de pesticidas com ozônio (Chu et al., 2004).

Como as habilidades oxidativas do ozônio são devidas tanto ao ozônio molecular quanto ao radical hidroxila, a taxa de degradação da atrazina pode ser formulada pela lei de velocidade para duas reações bimoleculares que ocorrem paralelamente, como se mostra a seguir na equação 5.6.1.

$$-\frac{d[atr\acute{a}zina]}{dt} = k_1[atr\acute{a}zina][O_3] + k_2[atr\acute{a}zina][OH^*] \quad 5.6.1$$

onde $[O_3]$ e $[OH^*]$ são a concentração de ozônio e radical hidroxila, e k_1 e k_2 são as respectivas constantes cinéticas da velocidade.

Quando o ozônio é subministrado de forma continua e em excesso, a concentração de radical hidroxila e de ozônio em solução é presumivelmente quase constante (ou seja, em regime permanente). Por tanto, a reação 5.6.1 pode ser rearranjada para uma equação de pseudo-primeira ordem:

$$\frac{d[atr\acute{a}zina]}{dt} = -(k_1[O_3] + k_2[OH^*])[atr\acute{a}zina] \quad 5.6.2$$

A concentração do radical hidroxila pode ser expressa como a multiplicação da concentração de íon hidroxila e do ozônio dissolvido em solução (Benitez, 1994), por tanto, a equação 5.6.2 pode ser reestruturada da seguinte forma:

$$\frac{d[atr\acute{a}zina]}{dt} = -(k_1[O_3] + k_2[OH^-][O_3])[atr\acute{a}zina] \quad 5.6.3$$

Como o pH da solução deve variar muito pouco porque a reação ocorre em uma solução tampão, e como a concentração de ozônio dissolvido é presumivelmente constante por estar sendo subministrado continuamente, os termos $(k_1[O_3] + k_2[OH^-][O_3])$ podem ser considerados todos eles uma constante.

$$\frac{d[atr\acute{a}zina]}{dt} = -k[atr\acute{a}zina] \quad \text{ou} \quad \ln \left[\frac{[Atr\acute{a}zina]}{[Atr\acute{a}zina]_0} \right] = -kt \quad 5.6.4$$

A partir da análise cinética dos resultados obtidos nos experimentos de degradação foram obtidas boas correlações lineares, quando os dados foram ajustados, seguindo um modelo de pseudo-primeira ordem.

As retas assim obtidas para as três densidades de corrente são apresentadas na Figura 26 e, os valores da constante cinética e do coeficiente de correlação do ajuste aparecem na Tabela 8. Como já era previsto, o valor da constante cinética aumenta com o aumento da densidade de corrente.

Tabela 8. Valores da constante cinética e dos coeficientes de correlação do ajuste.

J (kA m^{-2})	k (min^{-1})	Coeficiente de correlação (R)
0,5	0,0062	0,996795
1,0	0,0088	0,994233
1,5	0,0121	0,992774

Também foi observado que na parte final da degradação, quando os valores de concentração de atrazina em solução eram menores que 10% do valor inicial da concentração da atrazina, a cinética da reação não segue o comportamento de pseudo-primeira ordem. Isto pode ser devido ao fato de que no início a concentração de atrazina era relativamente alta e, conseqüentemente, a taxa de degradação era fundamentalmente controlada pela densidade de corrente. Quando a concentração de atrazina foi diminuída até certo nível, a taxa de reação é controlada pela difusão da molécula de atrazina desde o seio da solução até a interface solução/eletrodo. A partir do estudo cinético pôde-se concluir que na fase inicial da degradação da atrazina (até 90% de degradação) o controle da velocidade da reação é eletroquímico e depois desta etapa, a velocidade de degradação é controlada pelo transporte de massa.

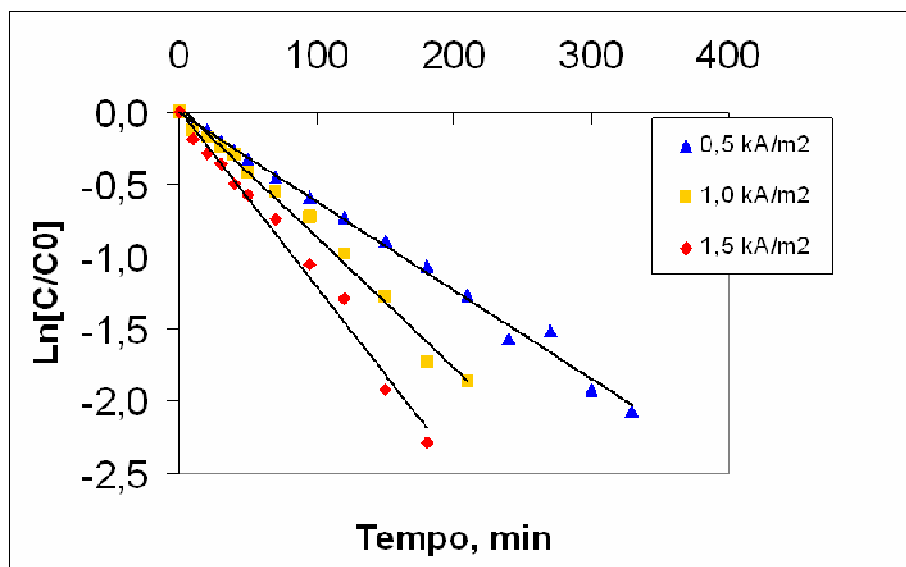


Figura 26. Análise cinética assumindo pseudo-primeira ordem.

A Figura 27 resume uma série de cromatogramas de amostras retiradas em diferentes tempos da solução tampão de fosfato 0,1 M e pH 7 contendo

atrazina 1 mg L^{-1} , quando a corrente aplicada foi de $1,5 \text{ kA m}^{-2}$. Na Tabela 9 aparecem os tempos de retenção (t_R) dos principais picos que aparecem no cromatograma. Um total de 5 picos mais o pico correspondente a atrazina foi detectado. Pode ser observado que o pico correspondente a atrazina vai desaparecendo gradualmente com o aumento do tempo de reação, e que outros produtos com menores pesos moleculares e maiores polaridades são formados. Com o passar do tempo de degradação, os compostos intermediários são também transformados, como indica a redução da área dos picos com o tempo de retenção: $t_R = 5,011 \text{ min}$; $t_R = 5,727 \text{ min}$ e $t_R = 6,324 \text{ min}$. Por outro lado, as áreas dos picos com tempos de retenção: $t_R = 3,776 \text{ min}$ e $t_R = 4,064 \text{ min}$ vão aumentando durante o transcurso dos experimentos. Na Figura 27 pode-se observar que, após o término das 6 horas de experimento, apenas aparecem os picos identificados como 1 e 2.

Segundo a literatura consultada, a degradação da atrazina a partir dos POAs, que não utilizam radiação UV, conduz principalmente à dealquilação da molécula de atrazina e a uma posterior lenta decloração. O grupo alquílico que primeiramente é removido da molécula de atrazina, quando esta reage com ozônio, é o grupo etila. Isto explica a presença maior da desetil-atrazina nos cromatogramas do que a desisopropil-atrazina.

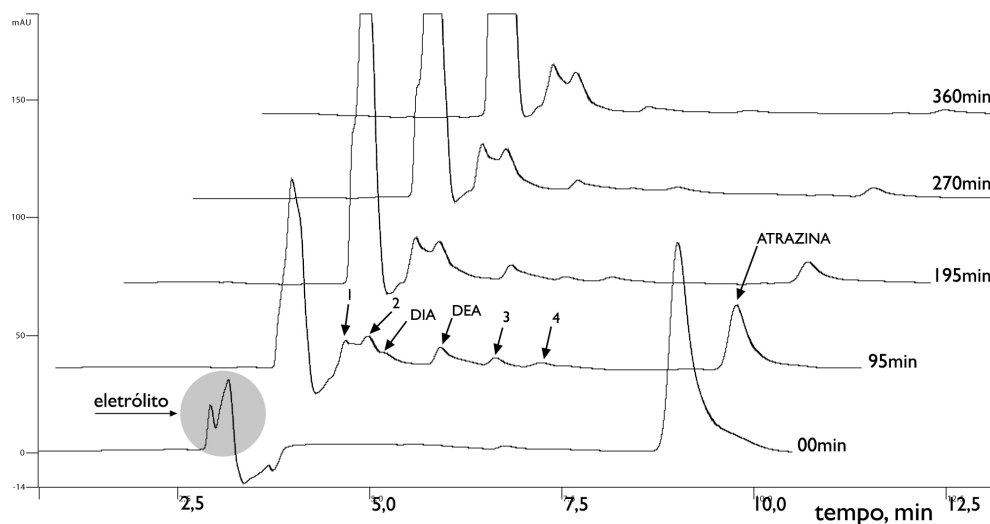


Figura 27. Cromatogramas de HPLC da degradação de atrazina com $\text{O}_3/\bullet\text{OH}$.

É muito provável que um dos produtos finais obtidos, após de 360 minutos de degradação da atrazina, seja a 2-cloro-4,6- diamino-s-atrazina, conhecida também como desetil-desisopropil-atrazina (Tabela 4). A decloração da desetil-

desisopropil-atrazina conduz à formação da 2-hidroxi-4,6-diamino-s-atrazina (ammelina), e é plausível que o outro produto final da degradação seja ela. O pico 2 ($t_R = 4,064$ min) deve corresponder à desetil-desisopropil-atrazina, por aparecer primeiro do que o pico 1 nos cromatogramas. Portanto, o pico 1 ($t_R = 3,776$ min) deve corresponder à ammelina. Este tipo de comportamento também foi observado durante a degradação de atrazina com o reagente de Fenton (Saltamiras e Lembley, 2002).

Tabela 9. Relação de picos que aparecem no cromatograma.

Identificação	Tempo de Retenção, min
1	3,776
2	4,064
DIA	4,318
DEA	5,011
3	5,727
4	6,324
Atrazina	9,00

Dentre os picos observados foi possível a identificação do pico correspondente à desetil-atrazina e à desisopropil-atrazina. Contudo, apenas se conseguiu a quantificação da desetil-atrazina ao longo do tempo, pois o pico da deisopropil-atrazina e o pico identificado como 2, na figura, não foram bem separados, e a concentração em solução deste subproduto, parece ser muito baixa durante o teste de degradação.

A Figura 28 mostra a variação da concentração da desetil-atrazina durante o transcurso do experimento de degradação de uma solução tampão de fosfato 0,1 M pH 7 com concentração 1 mg L^{-1} de atrazina.

No início do ensaio a concentração da desetil-atrazina aumenta até atingir quase $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ (10% da concentração inicial de atrazina). Depois de duas horas, a concentração deste subproduto começa a diminuir, provavelmente como consequência de subseqüentes degradações.

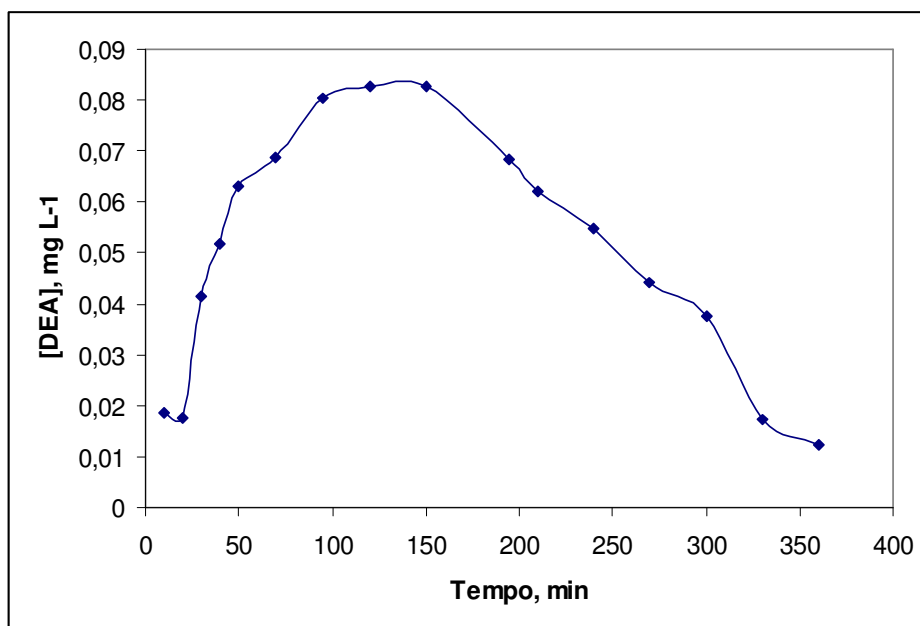


Figura 28. Curva de concentração do subproduto DEA em função do tempo de degradação.

5.7.

Ensaio de transporte de massa

Os ensaios de transporte de massa foram realizados com o objetivo de obter os valores de dispersividade e porosidade do meio poroso, além de servir para avaliar a qualidade do preenchimento da coluna.

A Tabela 10 mostra a composição granulométrica da areia, utilizada para simular o material do aquífero. A classificação utilizada foi a da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) para solos (NBR 6502/95 e 6502/80).

Tabela 10. Composição granulométrica da areia utilizada para simular o material do aquífero.

Massa da areia = 100 gramas		
Diâmetro (mm)	% em massa	Classificação
$d > 0,59$ mm	50,45	Areia grossa
$0,21 < d < 0,59$	40,91	Areia média
$0,062 < d < 0,21$	9,01	Areia fina
$d < 0,062$	0,45	Silte + argila

A Figura 29 mostra o resultado do ensaio de transporte de massa realizado com uma solução traçador de KCl 1000 mg L⁻¹ bombeada a uma vazão

volumétrica de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, bem como o ajuste da curva, a partir do modelo unidimensional aplicado. A obtenção e descrição da equação matemática deste modelo foram explicadas no item 4.8.

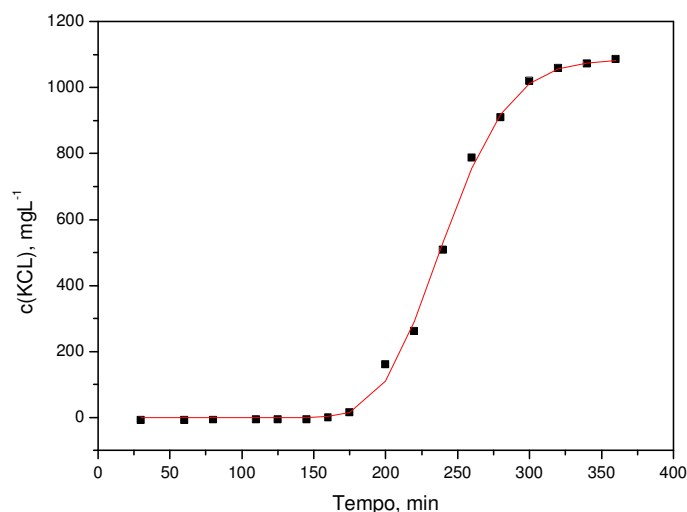


Figura 29. Ensaio de transporte de massa. Curva de ajuste dos pontos experimentais.

O formato da curva obtida é o esperado quando o preenchimento da coluna pelo material é correto, ou seja, não se formaram caminhos preferenciais de fluxo de massa.

Observa-se uma boa correlação entre os pontos experimentais e a curva de ajuste, mostrando uma boa representatividade da equação unidimensional do transporte de massa, na simulação dos ensaios realizados.

Na Tabela 11 estão apresentados os valores da dispersividade, do coeficiente de dispersão, da velocidade intersticial média da solução, do tempo de residência médio e da porosidade do meio, determinados segundo modelo de advecção-dispersão.

Tabela 11. Parâmetros do meio poroso obtidos no ensaio de transporte de massa.

Parâmetro	Símbolo	Valor
Coeficiente de dispersão (cm ² min ⁻¹)	D	0,0302
Velocidade intersticial, (cm min ⁻¹)	v_x	0,10789
Dispersividade (cm)	$\alpha = D/v_x$	0,28
Porosidade	$n = q/A \cdot v_x$	0,39
Tempo de residência médio (min)	$t_{1/2}$	240

Os valores dos parâmetros obtidos no teste de transferência de massa foram realizados com circuito aberto, ou seja, sem passar corrente pelos eletrodos. Quando se passa corrente pelos eletrodos, e ocorre evolução de gases, o coeficiente de dispersão e a velocidade de percolação da solução pelos poros são afetados. A variação do coeficiente de dispersão depende de fatores como a intensidade de corrente aplicada e a vazão volumétrica utilizada. Quando a vazão volumétrica é intermediária (0,5 mL min⁻¹), o aumento da corrente elétrica produz um aumento no coeficiente de dispersão (D). No domínio das vazões um pouco mais altas (1,5 mL min⁻¹), o aumento da corrente elétrica produz o efeito contrário (Petersen, 2007).

5.8.

Ensaio de degradação da atrazina em meio poroso (coluna).

Testes em meio poroso em regime contínuo foram conduzidos para determinar se a produção *in situ* por via eletroquímica dos oxidantes $\bullet\text{OH}/\text{O}_3$ pode ser eficaz na redução da concentração de atrazina no fluxo transportado, através do meio poroso.

A Figura 30 mostra o perfil de concentração na coluna após 8 horas passando corrente elétrica pelos eletrodos. Os testes foram realizados a 0,4 A e 0,6 A, além do teste controle (sem corrente). Os resultados das experiências feitas em batelada serviram de base para definir os valores de corrente utilizados para a degradação em meio poroso. O raciocínio seguido será explicado, utilizando como exemplo a degradação da atrazina em batelada a 1,0 kA m⁻².

A degradação de 400 mL de uma solução com 1 mgL⁻¹ de atrazina demorou aproximadamente 6 horas. A corrente aplicada durante esse tempo foi

1,5 A, com a carga que passa pelos eletrodos no valor de 32 400 Coulombs. O valor de carga normalizado, com relação ao volume da solução tratada, é igual a 81 Coulombs/mL, valor de densidade volumétrica de carga. Se quiser que este mesmo valor de densidade seja aplicado em regime contínuo, sabendo de antemão que a vazão volumétrica da coluna é de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, são necessários 2 minutos para introduzir 1 mL de solução na coluna. Para isso, deve se passar uma carga pelos eletrodos de 81 Coulombs em 2 minutos, que é conseguido aplicando uma corrente de 0,67 A. Utilizando os dados da degradação em batelada a $0,5 \text{ kA m}^{-2}$ e aplicando o mesmo procedimento, foi obtido um valor de corrente igual a 0,39 A. Portanto, 0,6 A e 0,4 A foram os valores de corrente aplicados nos experimentos em regime contínuo, a partir dos quais se deve obter resultados semelhantes aos experimentos realizados em batelada.

No gráfico da Figura 30 são apresentados os valores de concentração de atrazina no efluente de entrada, na solução intersticial localizada a 6,5 cm a jusante do par de eletrodos, na solução intersticial 6,5 cm a montante dos eletrodos e na solução de saída do reator. Os valores de concentração apresentados no gráfico são valores normalizados com relação à concentração da atrazina no efluente de entrada.

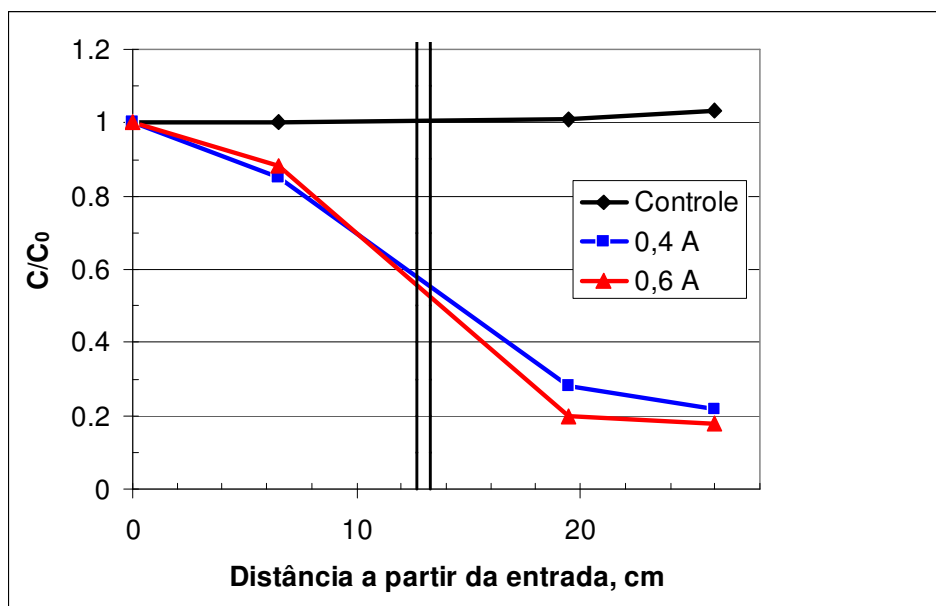


Figura 30. Concentração da atrazina normalizada com relação à concentração de entrada, após 8 horas de degradação, em diferentes pontos do reator.

Como mostra a Figura 30, a concentração diminui ao longo da coluna, em função da corrente aplicada através dos eletrodos. A concentração no ponto de

coleta 6,5 cm, a jusante do par de eletrodos, é significativamente menor do que a concentração no ponto de coleta 6,5 cm a montante, indicando que a degradação ocorreu principalmente na superfície do eletrodo ou próximo dela.

A redução fracional (RF) da concentração de atrazina foi calculada como $\Delta C_{\text{ATZ}}/C_{\text{ATZ,entrada}}$, onde $C_{\text{ATZ,entrada}}$ é a concentração da atrazina no efluente de entrada e ΔC_{ATZ} é a variação da concentração de atrazina entre a entrada e a saída do reator. O valor da RF foi maior para o maior valor de corrente. A redução fracional calculada para 0,4 A foi de 75% e para 0,6 A foi 80%. A concentração de atrazina no efluente de entrada da coluna, nos experimentos, esteve na faixa de 1,0 - 1,2 mg L⁻¹.

A concentração da atrazina no efluente de entrada e saída do reator foi monitorada ao longo do tempo para os testes de degradação em coluna feitos a 0,4 A e 0,6 A, como mostram as Figura 31 e 32, respectivamente.

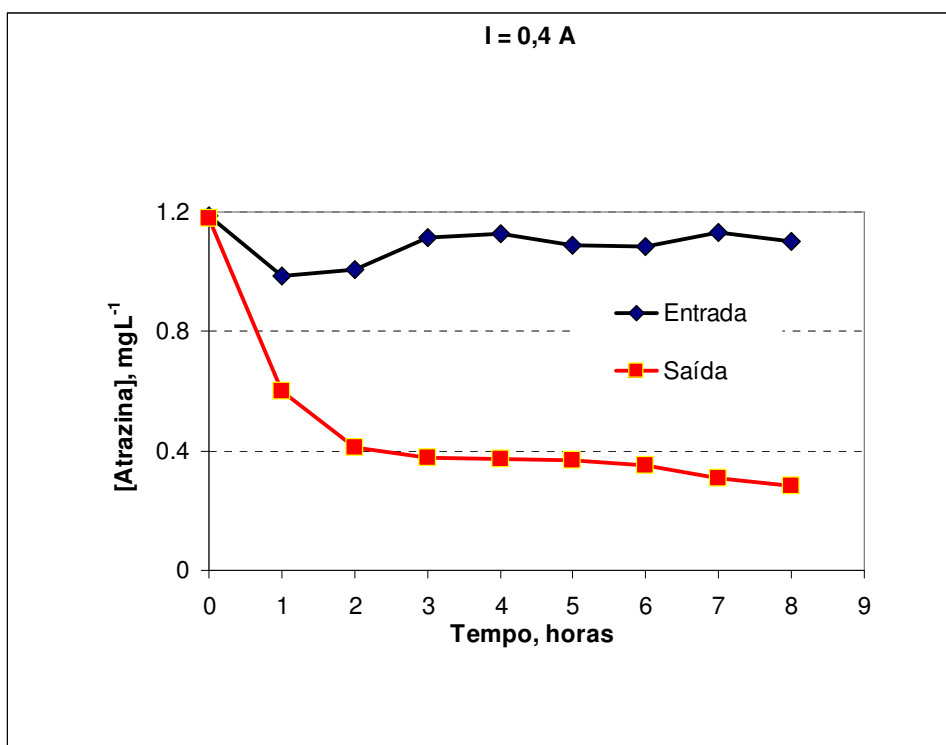


Figura 31. Concentração de atrazina no efluente de entrada e de saída do reator em função do tempo para corrente de 0,4 A.

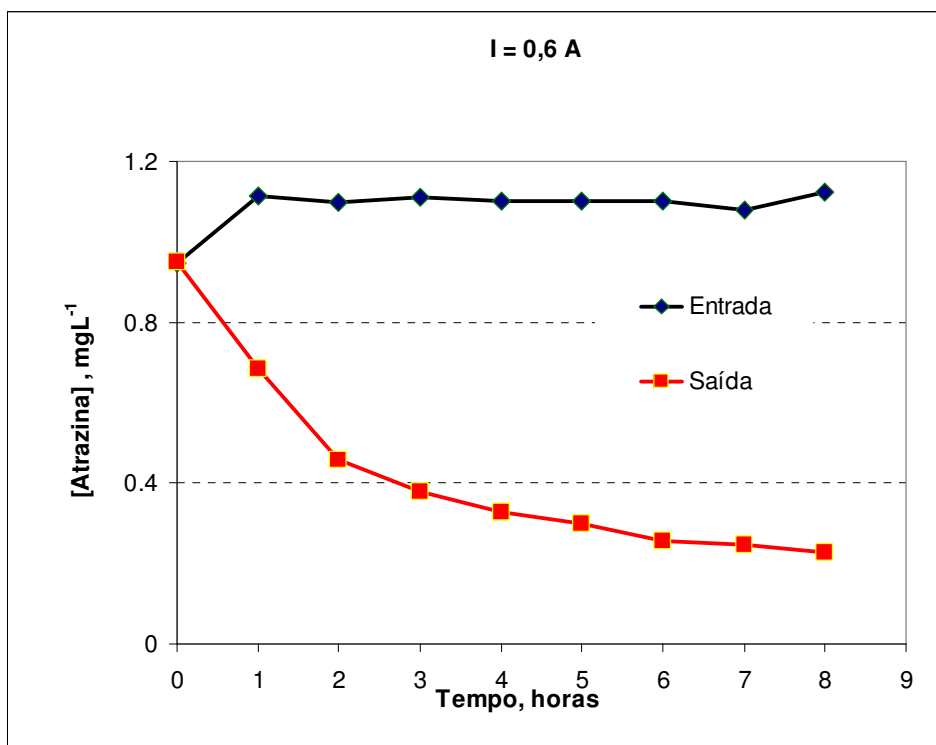


Figura 32. Concentração de atrazina no efluente de entrada e de saída do reator em função do tempo para corrente de 0,6 A.

Pode se observar que com o avanço do tempo houve uma diminuição progressiva da concentração de atrazina no efluente que saía da coluna. O estudo de coluna realizado aqui demonstra a potencial aplicabilidade deste tipo de sistema para a degradação *in situ* da atrazina das águas subterrâneas, e proporciona as bases para o desenvolvimento futuro desta tecnologia.