

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Ysrael Marrero Vera

**Simulação da degradação de atrazina com ozônio gerado
eletroquimicamente *in situ* para remediação de águas
subterrâneas**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

Orientadores: Roberto José de Carvalho
Maurício Leonardo Torem

Rio de Janeiro, setembro de 2008



Ysrael Marrero Vera

Simulação da degradação de atrazina com ozônio gerado eletroquimicamente *in situ* para a remediação de águas subterrâneas

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Roberto José de Carvalho

Orientador

Departamento de Engenharia Metalúrgica – PUC - Rio

Prof. Maurício Leonardo Torem

Departamento de Engenharia Metalúrgica – PUC - Rio

Prof. Francisco José Moura

Departamento de Engenharia Metalúrgica – PUC - Rio

Profa. Lídia Yokoyama

Departamento de Processos Inorgânicos - EQ/UFRJ

Dra. Rachel Bardy Prado

Embrapa Solos

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra

COPPE/UFRJ - PEMM

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 09 de setembro de 2008

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Ysrael Marrero Vera

Gradou-se em Química na Universidade de Havana, Cuba, em 2000 e obteve o grau de mestre em Ciências dos Materiais e Metalurgia pelo Departamento de Ciências dos Materiais e Metalurgia da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Atua na área de tratamento de efluentes industriais.

Ficha Catalográfica

Marrero Vera, Ysrael

Marrero Vera, Ysrael

Simulação da degradação de atrazina com ozônio gerado eletroquimicamente *in situ* para remediação de águas subterrâneas / Ysrael Marrero Vera ; orientadores: Roberto José de Carvalho, Maurício Leonardo Torem. – 2008.

126 f. : il. ; 30 cm

Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

Inclui bibliografia

1. Ciência dos Materiais e Metalurgia – Teses. 2. Águas subterrâneas. 3. Remediação. 4. Ozônio. 5. Atrazina. 6. Eletrooxidação. I. Carvalho, Roberto José de. II. Torem, Maurício Leonardo. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. IV. Título.

CDD: 669

A meu tio Nino e a Chão *in memoriam*
Aos meus pais e irmãos
Aos meus avós
A minha esposa Márcia

Agradecimentos

Gostaria de agradecer neste momento às pessoas que me ajudaram de alguma maneira à realização deste trabalho. Uma lista grande de pessoas que ofereceram sua ajuda desinteressada gostaria de deixar seus nomes aqui em sinal de agradecimento.

Primeiro quero agradecer ao mestre Hélio Kohler que me ofereceu seus conhecimentos e ajuda. Aos meus orientadores. Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos.

Ao André Luis ao Engenheiro Pino, ao gerente Jackes Gonçalves e ao Aragão da loja de baterias Heliar.

Ao Aparecido da oficina de desenho industrial da PUC-Rio. À Patrícia da empresa Dupont. Ao Rafael e Décio da DeNora Brasil.

Ao Anselmo, Ana Cristina, Jorge, Valdeto, Pércio e Eliane todos do departamento de química da PUC-Rio. À professora Denise Mano e Thais do Departamento de Civil da PUC-Rio.

Aos professores Eduardo Brochi e Francisco José Moura, ao Victor, Carlão, Raimundo, à Ana Elisa Casas, Renata, Edney, Joedy, Luzinete, gabriela, Rafaela, Grilo e Rodolfo. Ao pessoal da mecânica, Frank, Epifânio e Aldo.

Também quero agradecer a minha família brasileira, especialmente a Márcia e a Lúcia.

Aos meus pais Edelmira e Israel e meus irmãos Jaime e Maité à minha Avó Herminia. Aos meus amigos de siempre Wichy, Luis Carlos, Rafael, Ramses, Alina, Mayhe e Dorette.

Resumo

Marrero Vera, Ysrael; Carvalho, Roberto José; Torem, Maurício Leonardo. **Simulação da degradação de atrazina com ozônio gerado eletroquimicamente *in situ* para remediação de águas subterrâneas.** Rio de Janeiro, 2008. 126p. Tese de Doutorado - Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O impacto dos pesticidas sobre a qualidade das águas subterrâneas tem sido objeto de preocupação de cientistas e autoridades públicas do nosso planeta. O uso intensivo de pesticidas na agricultura e a alta persistência de muitos deles tem requerido um rigoroso controle para evitar possíveis contaminações das águas subterrâneas e superficiais. O herbicida atrazina é um poluente freqüentemente encontrado nas águas subterrâneas em muitos países e foi selecionado para este estudo. O objetivo principal deste trabalho foi avaliar a efetividade, em escala de laboratório, da remediação de águas subterrâneas contaminadas com atrazina a partir do tratamento com ozônio produzido eletroquimicamente *in situ*. O anodo de β -PbO₂ foi empregado na produção do ozônio por via eletroquímica e foi obtido por eletrodeposição sobre um substrato de titânio. A análise do depósito de PbO₂ pela técnica de difração de raios-X confirmou apenas a presença das fases α e β do PbO₂ e apontou a fase β como a principal. Foi comprovado que o aumento da corrente elétrica aumenta a taxa de produção de ozônio. Taxas de produção de O₃ de 4,4; 19,5 e 39,1 mg h⁻¹ foram obtidas a partir de valores de densidades de correntes de 0,5, 1,0 e 1,5 kA m⁻², respectivamente. Os experimentos de degradação em batelada de uma solução de atrazina com concentração igual a 1 mg L⁻¹ para densidades de corrente de 0,5, 1 e 1,5 kA m⁻² mostraram que, com o aumento da densidade da corrente ocorreu um acréscimo na taxa de degradação da atrazina. Isto indica que o maior poder de oxidação do anodo, na medida em que se incrementa a corrente aplicada, é devido à maior eletrogeração dos oxidantes O₃/•OH. 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 constantes cinéticas de pseudo-primeira ordem calculadas foram $6,2 \times 10^{-3}$, $8,8 \times 10^{-3}$ e $1,21 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ para 0,5, 1 e 1,5 kA m^{-2} , respectivamente. Os experimentos de degradação de atrazina em fluxo contínuo foram realizados numa coluna de acrílico de forma cilíndrica (26 cm x 4cm DI) preenchida com areia lavada, simulando o material do aquífero, contendo um anodo de $\text{Ti}/\beta\text{-PbO}_2$ e um catodo de Ti/RuO_2 . Durante os experimentos houve uma diminuição progressiva da concentração de atrazina no efluente de saída da coluna. Após 8 horas, as concentrações de atrazina na saída da coluna foram 75% e 80% menores do que a concentração de atrazina na entrada da coluna quando se aplicaram correntes de 0,4 e 0,6 A, respectivamente. Estes resultados confirmam a potencial aplicação deste tipo de estratégia de controle de plumas de contaminação e proporciona as bases para o desenvolvimento futuro desta técnica de remediação de aquíferos.

Palavras-chave

Águas subterrâneas; remediação; ozônio; atrazina; eletrooxidação.

Abstract

Marrero Vera, Ysrael; Carvalho, Roberto José; Torem, Maurício Leonardo. **Simulation of atrazine degradation by *in situ* electrochemically generated ozone for groundwater remediation.** Rio de Janeiro, 2008. 126p. DSc Thesis – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The impact of pesticides on the quality of groundwater has been the subject of scientific and public health concerns in the entire planet, especially in areas where groundwater is mainly used for human consumption. The intensive use of pesticides in agriculture and the high persistence of several of these chemicals have required a rigorous control of possible environmental contaminations, especially of drinking water sources. The herbicide atrazine is frequently detected in natural waters of many countries and was selected for investigation. A laboratory scale study on the evaluation of the effectiveness of remediation of atrazine in groundwater utilizing *in situ* electrochemical generated ozone was conducted. β -PbO₂ was used as anode for ozone generation. β -PbO₂ electrodes were prepared by electrodeposition on Ti plates. X-ray diffraction analysis confirmed that the deposit contained only the α and β PbO₂ with the β phase prevailing. The electrochemical ozone production increases with incrementing the current density. The rate of ozone production during the electrolysis was 4.4, 19.5 and 39.1 mg h⁻¹ for current densities of 0.5, 1.0 and 1.50 kAm⁻², respectively. In the experiments of atrazine degradation by electrochemically generated ozone a difference in atrazine degradation was found when the applied current density was varied. The results evidenced that the atrazine degradation rates increased with augmenting the current density. This is indicative of a greater oxidation ability of the anode with increasing the current applied due to the production of more electrogenerated active oxidant (O₃/•OH). The kinetic analysis of the above results related to different reaction orders gave good linear correlations when the data was fitted with a pseudo

first-order reaction rate equation. The pseudo first-order rate constants obtained were 6.2×10^{-3} , 8.8×10^{-3} , and $1.21 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ for 0.5, 0.1, and 1.5 kA m^{-2} , respectively. The acrylic column (26 cm x 4 cm ID) used in flow degradation experiments was packed with clean sand and contained a single set of electrodes. Two expanded titanium mesh coated with $\beta\text{-PbO}_2$ and RuO_2 served as anode and cathode, respectively. During the experiments the atrazine effluent concentration progressively diminished. After 8 hours of electrolysis the effluent atrazine concentration was reduced by 75% and 80% applying current densities of 0.4 and 0.6, respectively. These results confirm the potential applicability of this type of groundwater plume control strategy. The study constitutes a foundation to the future developing of this aquifer remediation technique.

Keywords

Groundwater; remediation; ozone; atrazine; electrooxidation.

Sumário

1 Introdução	15
2 Objetivos e justificativas	18
3 Revisão bibliográfica	20
3.1. Fontes de contaminação das águas subterrâneas	20
3.2. Atrazina.	22
3.3. Tecnologias para a remoção de poluentes do solo e das águas subterrâneas.	31
3.4. Barreiras permeáveis reativas (BPRs).	35
3.4.1. Barreiras permeáveis reativas eletrolíticas com produção de ozônio <i>in situ</i> - uma alternativa para remediação dos aquíferos.	38
3.5. Tratamento eletroquímico de substâncias orgânicas a partir de reações de oxidação.	42
3.6. Métodos para a degradação da atrazina	48
3.7. Produção de ozônio por meio da eletroquímica.	56
3.8. Parâmetros que afetam a reação de Produção Eletroquímica de Ozônio (PEO).	61
3.9. Caracterização de filmes de PbO_2 e sua obtenção por eletrodeposição.	69
4 Materiais e Métodos	74
4.1. Obtenção e caracterização do eletrodo de trabalho (β - PbO_2).	75
4.2. Registro das curvas de polarização potenciostáticas em condições <i>quasi</i> -estacionárias.	78
4.3. Testes de produção e quantificação de ozônio.	79
4.4. Quantificação de ozônio dissolvido	82
4.5. Caracterização eletroquímica da atrazina pela técnica de voltametria cíclica.	84
4.6. Degradação de atrazina com ozônio em batelada.	85
4.7. Análise quantitativa da atrazina e dos seus subprodutos por cromatografia líquida (HPLC).	86
4.8. Determinação das características do leito da coluna, a partir de ensaios de transporte de massa.	87
4.9. Ensaios de degradação de pesticidas em meio poroso (coluna).	89
5 Resultados e discussão	92
5.1. Caracterização dos eletrodos de trabalho (β - PbO_2).	92

5.2. Resultados da produção eletroquímica de ozônio.	94
5.3. Determinação do ozônio dissolvido.	95
5.4. Experimentos de polarização potencioestática <i>quasi</i> -estacionária.	96
5.5. Voltametria cíclica.	97
5.6. Degradação da atrazina em batelada.	100
5.7. Ensaio de transporte de massa	106
5.8. Ensaio de degradação da atrazina em meio poroso (coluna).	108
6 Conclusões e Recomendações	112
7 Referências bibliográficas	114
Anexos	125

Lista de figuras

Figura 1. Fontes de Contaminação das águas subterrâneas. Adaptado de Hemond e Fechner-Levy, 2000.	21
Figura 2: Estrutura molecular do herbicida atrazina	22
Figura 3: Processos determinantes da mobilidade do pesticida no solo e na zona não saturada. Ribeiro et al., 2007.	24
Figura 4. Esquemática da barreira eletrolítica. Fonte: Wani et al., (2006).	38
Figura 5: Esquema geral da conversão/combustão eletroquímica de orgânicos com evolução simultânea de oxigênio: (1) descarga de H ₂ O e (2) transição do O do OH* para o reticulado cristalino do óxido.	45
Figura 6: Curvas de polarização realizadas sob condições <i>quasi</i> -estacionárias para diferentes materiais de eletrodo: (A) Ti/[IrO ₂ (0,5)+ Ta ₂ O ₅ (0,5)]; (B) β-PbO ₂ ; (C) DDB. Eletrólito: 3,0 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄ . T= 0°C. As setas indicam os respectivos potenciais padrões. Da Silva et al., 2003a.	62
Figura 7: Comparação do rendimento da PEO para vários materiais utilizados como anodos em 5 M de H ₂ SO ₄ a 0°C. Fonte: adaptado de Foller e Tobias (1982).	64
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°C. Fonte: Da Silva et al., 2003.	68
Figura 9. Fluxograma ilustrando as etapas metodológicas do presente trabalho.	74
Figura 10. Configuração final dos eletrodos.	75
Figura 11. Deposição de platina sobre placa de titânio retangular (15 cm ²). Condições: Volume da solução = 400 mL; Composição da solução, H ₂ PtCl ₆ (2 10 ⁻² mol L ⁻¹) + Pb(AcO) ₂ (2 10 ⁻³), temperatura ambiente (24°C), sem agitação.	76
Figura 12. Deposição de β-PbO ₂ sobre platina (15 cm ²). Condições: Volume da solução = 400 mL; Composição da solução, Pb(NO ₃) ₂ 0,2 mol L ⁻¹ + HNO ₃ , pH=2, temperatura 60°C, com agitação.	77
Figura 13. Célula eletroquímica de três eletrodos.	79
Figura 14. Célula de acrílico de dois compartimentos, utilizada nos experimentos de quantificação da produção de ozônio.	80

Figura 15. Conjunto experimental utilizado na quantificação do ozônio produzido eletroquimicamente.	81
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.	83
Figura 17. Coluna de acrílico desmontada, utilizada para a degradação da solução de atrazina em meio poroso sobre regime de fluxo contínuo.	88
Figura 18. Coluna utilizada nos testes de degradação de atrazina em meio poroso simulando as condições de um aquífero.	90
Figura 19. Micrografia obtida para o filme de PbO_2 , preparado por eletrodeposição.	92
Figura 20. Difragtograma de raios-X do depósito de PbO_2 .	93
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 .	95
Figura 22. Curva de Tafel corrigida para IR_{Ω} .	97
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.	98
Figura 24. Voltamograma cíclico do eletrodo de Ti/PbO_2 em solução tampão de fosfato, 0,1 M (pH 7) + 1 mg L^{-1} de atrazina.	99
Figura 25. Curvas de depleção da atrazina para diferentes valores de correntes aplicadas.	101
Figura 26. Análise cinética assumindo pseudo-primeira ordem.	103
Figura 27. Cromatogramas de HPLC da degradação de atrazina com $\text{O}_3/\text{OH}^{\bullet}$.	104
Figura 28. Curva de concentração do subproduto DEA em função do tempo de degradação.	106
Figura 29. Ensaio de transporte de massa. Curva de ajuste dos pontos experimentais.	107
Figura 30. Concentração da atrazina normalizada com relação à concentração de entrada, após 8 horas de degradação, em diferentes pontos do reator.	109
Figura 31. Concentração de atrazina no efluente de entrada e de saída do reator em função do tempo para corrente de 0,4 A.	110
Figura 32. Concentração de atrazina no efluente de entrada e de saída do reator em função do tempo para corrente de 0,6 A.	111

Lista de tabelas

Tabela 1: Propriedades físicas e químicas da Atrazina.	26
Tabela 2. Vantagens e limitações do método de oxidação química <i>in situ</i> .	40
Tabela 3 Características dos oxidantes mais comuns utilizados na tecnologia OQIS.	41
Tabela 4. Estrutura química da atrazina e seus derivados de degradação.	50
Tabela 5. Reações que conduzem à formação do radical hidroxila.	51
Tabela 6. Reações de propagação e terminação.	51
Tabela 7. Resultados dos experimentos de produção de ozônio em regime de corrente imposta.	94
Tabela 8. Valores da constante cinética e dos coeficientes de correlação do ajuste.	103
Tabela 9. Relação de picos que aparecem no cromatograma.	105
Tabela 10. Composição granulométrica da areia utilizada para simular o material do aquífero.	106
Tabela 11. Parâmetros do meio poroso obtidos no ensaio de transporte de massa.	108