

**Montagem e Teste de um Reator para Tratamento de Água Via Processo Oxidativo
Avançado (POA) Utilizando Eletrodos de Diamante CVD Dopados com Boro**

RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

(PERÍODO DE AGOSTO DE 2011 A JULHO DE 2012)

(PIBIC/CNPq/INPE)

Gustavo Simões Cordeiro (Unifesp, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: gustavo.cordeiro@unifesp.br

Dra. Neidenêi G. Ferreira (CTE/LAS/INPE, Orientador)

E-mail: neidenei@las.inpe.br

Julho de 2012

Resumo

O presente trabalho tem por objetivo a montagem e teste de um reator eletroquímico, que utilize como anodos eletrodos de diamante dopados com boro sintetizados através de um processo de deposição química a partir da fase vapor, denominado HFCVD. Subsequentemente à construção do reator, a análise dos melhores parâmetros para funcionamento desse é abordada, com o propósito de se identificar as condições mais efetivas no que tange à degradação de partículas orgânicas presentes em pesticidas e outros poluentes comumente encontrados em efluentes.

Palavras - chave: Profenofós; Degradação eletroquímica; Eletrodo de diamante dopado com boro

Sumário

Capítulo 1- Introdução

Capítulo 2- Objetivos

2.1- Objetivo geral

2.2- Objetivos específicos

Capítulo 3- Revisão Bibliográfica

3.1- Contaminantes

3.2- Métodos Convencionais de Tratamento de Efluentes

3.2.1- Processos Biológicos de Degradação

3.2.2- Processos biológicos de degradação

3.2.3- Processos oxidativos

3.2.4- Processos oxidativos avançados

Capítulo 4- Proposta de Reator Eletroquímico

Capítulo 5- Métodos para Avaliação do Reator

5.1- Análise dos eletrodos

5.1.1- Microscopia Eletrônica de Varredura

5.1.2- Espectroscopia Raman

5.2- Análise do efluente

5.2.1- Espectrofotometria UV-Vis

5.2.2- Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

5.2.3- Carbono Orgânico Total (COT)

Capítulo 6- Resultados e Discussões

6.1- Análise dos eletrodos

6.2- Análise das degradações

Capítulo 7- Considerações Finais

Capítulo 8- Referências Bibliográficas

1) Introdução

O crescimento econômico e populacional, facilmente observado nos países emergentes como o Brasil, traz consigo riscos ambientais inerentes aos processos necessários a esse desenvolvimento acelerado e por vezes desequilibrado.

Dentre os prejuízos a que essas nações estão sujeitas, a poluição de efluentes através do uso de pesticidas figura como protagonista no quesito ambiental, pois a geração de resíduos e a ausência do tratamento adequado dado a esses acarretam possivelmente na contaminação de águas superficiais e subterrâneas, bem como dos solos das regiões nas quais o uso dessas substâncias se faz necessário. Particularmente, quando relacionado a países de tradição agrícola exacerbada, esse risco se torna ainda mais preocupante.

Considerando-se portanto tal possibilidade de contaminação, o conhecimento aprofundado dos agentes contaminantes, assim como as possíveis formas de tratamento utilizadas com o propósito de se restabelecer as condições naturais do meio, garantindo assim a integridade dos mais diversos biomas hoje ameaçados, são essenciais do ponto de vista da sustentabilidade.

O trabalho ora apresentado, inspirado pela demanda de processos mais eficazes de degradação de pesticidas e outros poluentes, busca realizar a degradação eletroquímica desses agentes, através de um reator eletroquímico usando eletrodos de diamante dopado com boro. A formação desses se dá através do processo HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition), o qual consiste da deposição química na fase vapor assistida por filamentos quentes, a cerca de 2000K nos filamentos e de 400 a 500K no local onde o filme de diamante é formado, sendo o substrato no caso dessa proposta composto por placas de titânio de formato quadrado com lados medindo 2,5cm.

Vale ressaltar que a utilização de eletrodos de diamante dopado com boro, embora pouco divulgada na literatura [1,2], apresenta características peculiares, as quais serão a seguir detalhadas, fato que torna sua aplicação consideravelmente promissora.

2) Objetivos

2.1) Objetivo Geral

Construir um reator eletroquímico que utilize como anodos eletrodos de diamante dopados com boro.

2.2) Objetivos Específicos

- Caracterizar os eletrodos antes e depois das degradações, utilizando-se técnicas de espectroscopia e de microscopia, visando à análise da resistência e manutenção das características esperadas desses;
- Analisar as amostras após o processo de degradação em relação aos índices de Carbono Orgânico Total, Espectrofotometria UV, bem como a quantidade do pesticida analisado remanescente, observada com auxílio da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, estimando-se assim a eficácia do referido processo.

3) Revisão Bibliográfica

3.1) Contaminantes

Oferecendo riscos a diversos organismos do bioma terrestre e sendo de difícil monitoramento devido à sua alta mobilidade e resistência, os pesticidas são motivo de preocupação constante de órgãos governamentais, indústrias agrícolas e também da população em geral.

Com o objetivo de controle de pragas e agentes patogênicos em ambientes agrícolas, os pesticidas foram primeiramente utilizados, até onde se tem conhecimento, por povos Sumérios cerca de 2000 anos antes de Cristo [9].

Inicialmente se tratavam de compostos sulfurados, todavia, ao longo de seu desenvolvimento, passaram a ser utilizados principalmente compostos organoclorados e organofosforados. Daqueles, no século XX, destacou-se o Dicloro-Difenil-Tricloroetano (DDT), pesticida amplamente utilizado no período que sucedeu a Segunda Guerra Mundial e que inicialmente se mostrou eficaz no combate aos mosquitos transmissores da malária e do tifo.

O uso do DDT se prorrogou até que estudos que o relacionavam com diversos efeitos prejudiciais aos seres humanos, bem como a outros seres, comprovaram seu possível efeito negativo em longo prazo.

As análises realizadas com o DDT abriram espaço para questionamentos mais abrangentes sobre possíveis prejuízos decorrentes do amplo uso de pesticidas. Assim, mobilizações internacionais se tornaram constantes e uma das medidas de maior representatividade dessa preocupação instaurada foi a ocorrência da Convenção de Estocolmo sobre os Poluentes Orgânicos Persistentes (POP's).

As diretrizes estabelecidas por essa convenção hoje regem o uso do DDT, que em muitos países foi abolido na década de 60. No Brasil, o DDT teve sua comercialização e utilização banidos legalmente apenas em 1998 [4].

Seguindo a mesma preocupação referente ao uso de pesticidas, normas como a portaria nº 020/CONAMA, de 18/06/86, definida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), buscam até os dias atuais estabelecer limites máximos de determinados contaminantes presentes nos efluentes, incluindo alguns pesticidas [12].

Dessa forma, compostos como o Carbofurano e Profenofós, os quais são encontrados em pesticidas comerciais e se espera que sejam degradados se utilizando do reator ora proposto, constam de um grupo de amplo interesse do meio científico atual, tendo em vista a magnitude dos efeitos possivelmente ocasionados por esses.

O Carbofurano, da classe dos carbamatos, é comercializado também pelo nome de Furadan®. É nomeado como *2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-N-metilcarbamato* pelas normas da IUPAC, apresenta fórmula molecular $C_{12}H_{15}NO_3$ e pertence ao grupo químico dos metilcarbamatos de benzofuralina. Sua fórmula estrutural se encontra representada na Figura 1.

Essa substância apresenta riscos a saúde humana, sendo altamente tóxico por inalação e ingestão e moderadamente tóxico por contato com a pele, bem como ao meio ambiente, por ser altamente tóxico para alguns seres e ainda possuir grande potencial de contaminação de águas de subsolo [4].

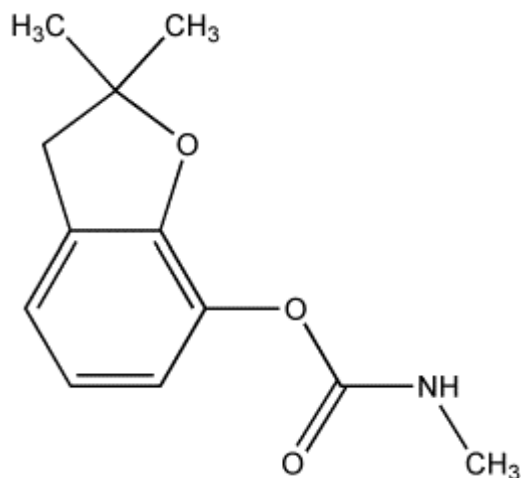


Figura 1 – Estrutura molecular do Carbofurano [5]

Já o Profenofós, pertencente a classe dos organofosforados, é denominado como *Tiofosfato de 0-etil-0-(4-bromo-2-clorofenil)-5-n-propila* e sua fórmula molecular é dada por $C_{11}H_{15}BrClO_3PS$. É comercializado pelo nome de Curacron® e tem seu uso previsto pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) apenas nas culturas de soja e de algodão. Sua estrutura molecular se encontra apresentada na Figura 2.

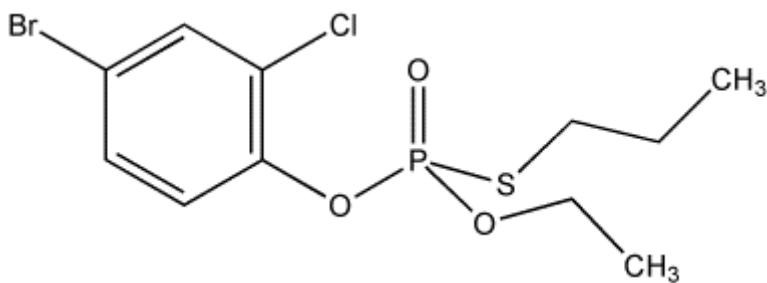


Figura 2 – Estrutura molecular do Profenofós [6]

Vale ressaltar que ambos os pesticidas supracitados tem seu uso normatizado pela ANVISA, que determina em quais situações o uso deles é autorizado, bem como as concentrações e o tempo

máximos de uso desses. Tal normatização é baseada na PORTARIA Nº 10/SNVS DE 08 DE MARÇO DE 1.985.

3.2) Métodos Convencionais de Tratamento de Efluentes

Dentre os métodos convencionais de tratamento de efluentes portadores de pesticidas, destacam-se os tratamentos biológicos, os processos oxidativos, bem como os processos oxidativos avançados (POA's).

3.2.1) Processos Biológicos de Degradação

Por apresentarem baixo custo e por poderem tratar grandes volumes, os processos biológicos figuram entre os tratamentos de efluentes mais utilizados na degradação de compostos orgânicos contaminantes [7,9,11,13]. Todavia, por se tratarem de microorganismos, esses degradantes estão sujeitos a alterações metabólicas devido a alterações do meio em que se inserem [7,10].

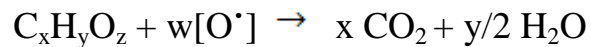
Como na maioria dos casos a degradação advém da atividade enzimática desses microorganismos, variações de pH, por exemplo, podem alterar a eficiência do processo. Mudanças nas concentrações da matéria orgânica do meio, por sua vez, não só interferem na eficiência do processo como podem até mesmo gerar produtos mais tóxicos do que os que se esperava degradar inicialmente [9,13].

Assim, esse método de tratamento se mostra viável para degradação de compostos não recalcitrantes e atóxicos aos microorganismos responsáveis pelo processo, mas inviável para situações de maior instabilidade do meio ou de composição ofensiva aos microorganismos ali presentes.

3.2.2) Processos Oxidativos

Classificam-se dessa forma os tratamentos que utilizam a capacidade altamente oxidante de compostos como os Peróxidos, Permanganatos, Ozônio, Cloro, dentre outros.

Esses compostos promovem a degradação de compostos orgânicos, através da geração de oxigênio reativo [O[•]] que interage com a molécula orgânica da forma genericamente apresentada a seguir:



Seguindo a estequiometria da reação acima, podem-se estimar os custos do processo de degradação de determinado composto a partir do número de mols de oxigênios reativos necessários para degradar determinada quantidade do reagente orgânico.

Outro processo oxidativo bastante antigo, mas atualmente em desuso é a incineração. Trata-se da mineralização de compostos orgânicos quando esses são submetidos a altas temperaturas. Dentre os aspectos desfavoráveis a essa prática, destacam-se a possível formação de produtos tóxicos, o alto custo do processo e ainda a dificuldade de operação intrínseca [8].

3.2.3) Processos Oxidativos Avançados (POA`s)

São processos degradativos que consistem primeiramente na geração de espécies altamente oxidantes, principalmente os radicais hidroxila, e subsequentemente na utilização desses agentes oxidantes para decompor poluentes, geralmente gerando por fim dióxido de carbono e água [8,10].

Os radicais gerados durante um POA são gerados a partir de reações envolvendo oxidantes fortes, a exemplo dos peróxidos, ozônio, permanganatos e irradiação ultravioleta.

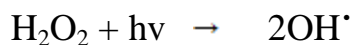
Dentre as vantagens desse tipo de processo tem-se o tratamento eficaz de poluentes persistentes e de difícil degradação, a possível associação com outros processos de tratamento e a possibilidade de mineralizar os poluentes sem a geração de subprodutos [8].

Dos POA`s utilizados para degradação de pesticidas presentes em efluentes, destacam-se o Processo Fenton, a Fotocatálise e o uso associado de peróxido de hidrogênio e ozônio, ozônio e irradiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio e irradiação ultravioleta [8,11].

O Processo Fenton associa a utilização de peróxido de hidrogênio com íons ferrosos, sendo que estes exercem o papel de catalisadores na formação do radical hidroxila a partir do peróxido.

Já a fotocatalise associa o uso de irradiação ultravioleta com compostos altamente oxidantes, geralmente o óxido de titânio, sendo que este último exerce o papel de catalisador.

Por fim, o uso associado de agentes oxidantes fortes, potenciais geradores de radicais hidroxila, com irradiação ultravioleta se configura num meio bastante eficaz para o tratamento de efluentes contaminados com pesticidas. Isso porque a forma mais eficaz de se obter radicais hidroxila é pela foto-decomposição do peróxido de hidrogênio, como apresentado na reação abaixo.



4) Proposta de Reator Eletroquímico

O desenvolvimento de um reator eletroquímico de fluxo ascendente que se utilize de eletrodos de diamante dopado com boro depositado sobre substrato de titânio (Ti/DDB) consiste num processo promissor devido às características peculiares desses eletrodos, como exemplo sua grande área eletroativa por se tratar de uma superfície rugosa, atrelada à eficiência dos processos oxidativos avançados.

O projeto ora desenvolvido consiste num reator de fluxo ascendente, com capacidade volumétrica de aproximadamente dois litros, dotado de controle de vazão, bem como de temperatura.

O suprimento energético desse reator é proveniente de uma fonte de tensão de 5 amperes (A) e compilância de 30 volts (V) e em seu funcionamento, prevê-se a utilização de quatro anodos (Ti/DDB) e quatro catodos de aço inox.

A configuração do reator pode ser observado na figura 3 abaixo.

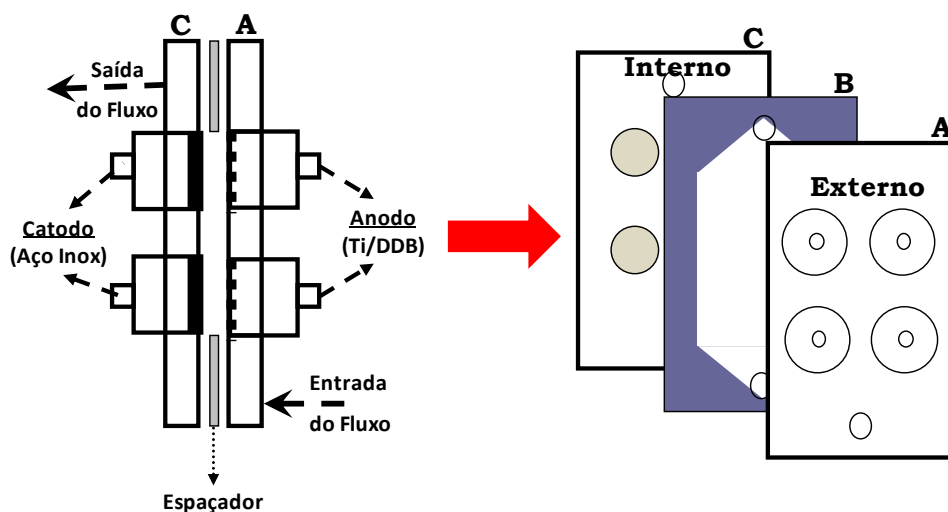


Figura 3 – Modelo do reator desenvolvido em vistas laterais e parciais respectivamente

A conjugação dos elementos supracitados e seus aspectos físicos podem ser analisados na figura 4, que mostra o reator ao término de sua confecção.

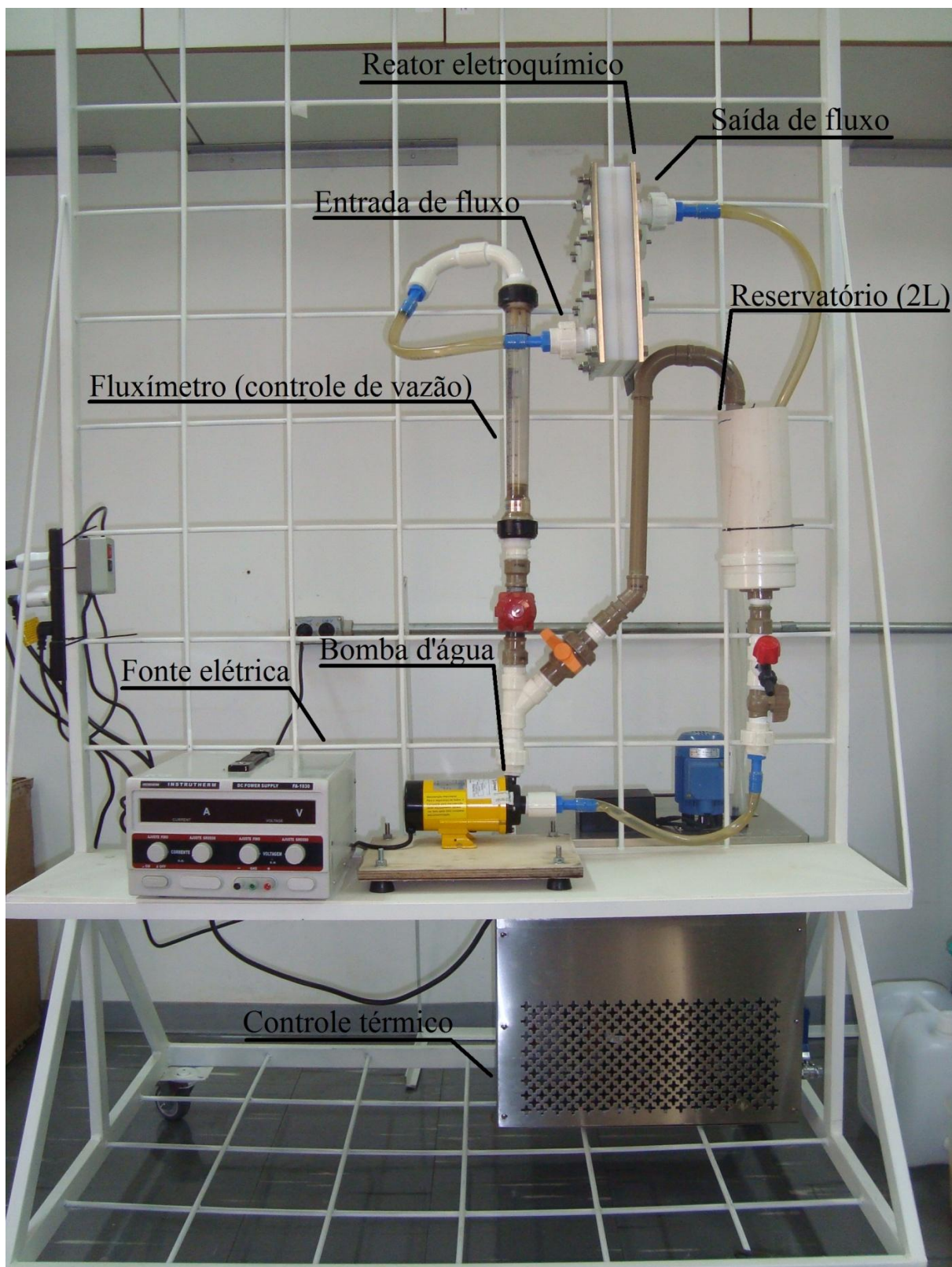


Figura 4 - Reator eletroquímico montado

5) Métodos para Avaliação do Reator

5.1) *Análise dos Eletrodos*

Foram utilizados como cátodos eletrodos de Aço Inox 304 com espessura de 1,5mm e dimensões de 25mm x 25mm. Já os anodos consistiram em eletrodos de diamante dopado com boro, sendo os filmes de diamante depositados sobre uma superfície de titânio poroso (Ti-DDB). Sendo um objetivo secundário do trabalho a análise dos diferentes comportamentos do reator para eletrodos distintos, foram utilizados eletrodos de dois diferentes níveis de dopagem: o primeiro de 15000 ppm de Boro em relação ao número de átomos de Carbono depositados (B/C) e o segundo de 30000 ppm B/C. Assim, os eletrodos Ti-DDB foram analisados antes e depois das degradações, a fim de se avaliar a manutenção das suas características e consequentemente sua viabilidade para o uso proposto.

Para se averiguar as hipóteses supracitadas, foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), bem como a Espectroscopia Raman.

5.1.1) *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

Proporcionando aumentos superiores a 10000 vezes, a técnica de microscopia eletrônica de varredura se beneficia da análise das interações ocorridas entre a superfície analisada e um fino feixe de elétrons emitido. As radiações emitidas pela amostra após tal incidência, principalmente os elétrons secundários e os retroespalhados, são captadas pelo equipamento e revelam características estruturais, de superfície e de composição da amostra.

As imagens MEV foram obtidas num equipamento da marca Jeol, modelo JSM-5310 do LAS/INPE.

5.1.2) Espectroscopia Raman

O uso dessa técnica se mostra de grande eficácia na avaliação da composição química da amostra, já que o princípio do equipamento é incidir um feixe monocromático de baixa intensidade e avaliar o espalhamento desse feixe, que é inerente à composição química do item analisado. Fato interessante é que a diferença entre as energias incidente e espalhada corresponde exatamente à energia com que os átomos da região analisada estão vibrando. Com isso, torna-se possível a identificação do tipo de ligação formada entre os átomos dessa amostra, por exemplo.

Os espectros obtidos foram identificados com o auxílio de um microscópio Renishaw - System 2000.

5.2) Análise do Efluente

A eficiência das degradações realizadas foi mensurada tanto em relação à taxa de mineralização dos componentes orgânicos presentes na solução degradada, bem como em relação à taxa de degradação do nosso principal objeto de estudo, o organofosforado Profenofós. Para tanto, foram utilizados três métodos analíticos principais descritos abaixo.

5.2.1) Espectrofotometria UV-Vis

A técnica ora descrita é fundamentada na Lei de Lambert-Beer. Tal lei relaciona a Absorvância, obtida através do logaritmo decimal da razão entre as intensidades de radiação monocromática incidentes e emergentes, com a absorvidade molar característica da espécie analisada, a distância percorrida pelo feixe através da amostra e ainda com a concentração dessa espécie. Assim, a espectrofotometria viabiliza uma mensuração da concentração dos compostos

absorventes presentes numa determinada solução. No caso das degradações realizadas no trabalho ora apresentado, a avaliação realizada com o auxílio dessa técnica foi de caráter qualitativo, já que uma análise quantitativa foi realizada utilizando a técnica de cromatografia posteriormente descrita.

Por fim, o equipamento utilizado foi da marca Hitachi High-Tech, modelo U-4100, disponível no Laboratório de Eletroquímica do grupo LABEMAC, parte dos Laboratórios Associados de Sensores e Materiais, LAS-INPE. Esse equipamento é dotado de duas lâmpadas, uma de Tungstênio e outra de Deutério, que possibilitaram a realização das análises dentro de uma faixa de comprimentos de onda do feixe entre 200 e 800 nanômetros.

5.2.2) Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Para as degradações realizadas, foi empregada a técnica de cromatografia em fase reversa, caracterizada pelo menor caráter polar da fase estacionária do sistema (Coluna C-18) e maior caráter polar da fase móvel, composta por uma proporção de 70% de Acetonitrila e 30% de água. Tal proporção foi definida tendo como base a Ficha Técnica do organofosforado objetivo de estudo, bem como se levando em conta a melhor resolução do cromatograma gerado quando injetado o pesticida comercial utilizado nas degradações. Além da definição da fase móvel adequada às análises pretendidas, foi definido também o fluxo do eluente ao longo da coluna, sendo 0,7 mL/min o mais adequado.

Para cada degradação realizada, foram analisadas nove amostras referentes aos tempos de degradação de 0, 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 e 120 minutos, sendo todas essas injeções realizadas num cromatógrafo da marca Perkin-Elmer, também montado num Laboratório LAQUATEC/CST em colobaração com o grupo LABEMAC/LAS.

5.2.3) Carbono Orgânico Total (COT)

Com o intuito de mensurar a eficiência da oxidação do Profenofós, bem como outros componentes orgânicos de grande potencial poluidor, foi empregada a técnica de Carbono Orgânico Total. Tal equipamento promove em seu interior a combustão de toda a matéria orgânica presente na amostra, oxidando os componentes orgânicos a CO₂. Após descontar da quantidade final de CO₂ a quantidade de carbono inorgânico inicialmente contida nessa mesma amostra, é fornecida a concentração de carbono orgânico total, dada em mg/L.

Sendo um bom referencial quanto à pureza da água, o índice de Carbono Orgânico Total é particularmente interessante a esse trabalho, já que sua redução ao longo do tempo de degradação representaria uma diminuição da carga orgânica presente na amostra. A redução dessa carga pode indicar uma queda na concentração de agentes de caráter recalcitrante, prejudiciais aos solos e ao meio ambiente como um todo.

6) Resultados e Discussões

6.1) Análise dos Eletrodos

Os eletrodos, como descrito anteriormente, foram submetidos a análises em equipamentos de Microscopia Eletrônica e Espectroscopia Raman. As imagens obtidas e apresentadas abaixo, figuras 5 e 6, enaltecem características peculiares desses eletrodos.

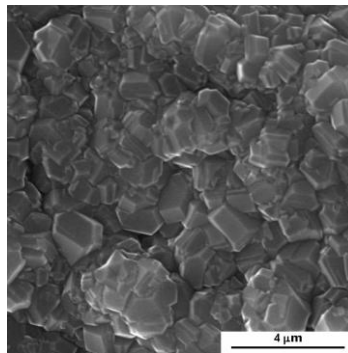


Figura 5 – Imagem obtida por MEV para o eletrodo Ti-DDB 30000 ppm

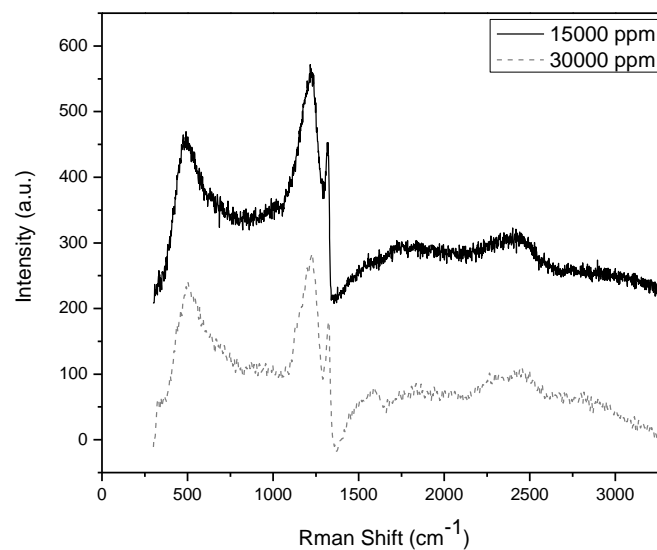


Figura 6 - Espectro Raman para os eletrodos Ti-DDB 15000 e 30000 ppm

Nota-se na primeira imagem acima a continuidade e uma visão geral da estrutura morfológica do filme de diamante depositado. Vale ressaltar que tais características são relevantes dada a diferença de coeficientes de dilatação do filme depositado e do substrato de titânio poroso, por exemplo, o que favorece a delaminação do filme.

Já a segunda imagem corrobora a distinção entre os eletrodos dotados de diferentes níveis de dopagem. Embora as intensidades sejam distintas, todavia, as características dos espectros são bastante semelhantes. São bastante expressivos picos por volta de 1332 cm^{-1} característicos do diamante, uma banda por volta de 1200 cm^{-1} atribuída à desordem gerada pela incorporação do elemento boro na estrutura do filme e por fim uma banda em aproximadamente 500 cm^{-1} decorrente da vibração do boro na rede cristalina.

Para esse trabalho, a manutenção dessas características foi observada após as degradações realizadas, o que reitera a viabilidade do uso dos eletrodos Ti-DDB para o fim proposto.

6.2) Análise das Degradações

As degradações cujos resultados estão abaixo apresentados foram todas realizadas no reator desenvolvido como parte desse trabalho. Assim, todas utilizaram dois litros de solução de K_2SO_4 0,1M contendo 400 mg L^{-1} do pesticida de nome comercial POLYTRIN 400/40 (Syngenta). A temperatura foi mantida sob controle em $20\text{ }^\circ\text{C}$ e foram variados três parâmetros. Foram dois os níveis de dopagem dos eletrodos, 15000 e 30000 ppm B/C, dois fluxos distintos 50 e 300 L h^{-1} e sete diferentes intensidades de corrente aplicadas em regime galvanostático. Tais intensidades variaram entre 10 e 200 mA cm^{-2} , totalizando-se assim 28 degradações.

A Figura 7 exemplifica o comportamento verificado ao longo de todas as degradações, nas quais as reduções das concentrações do profenofós, cujo tempo de retenção para as condições trabalhadas era de aproximadamente 14 minutos, puderam ser identificadas.

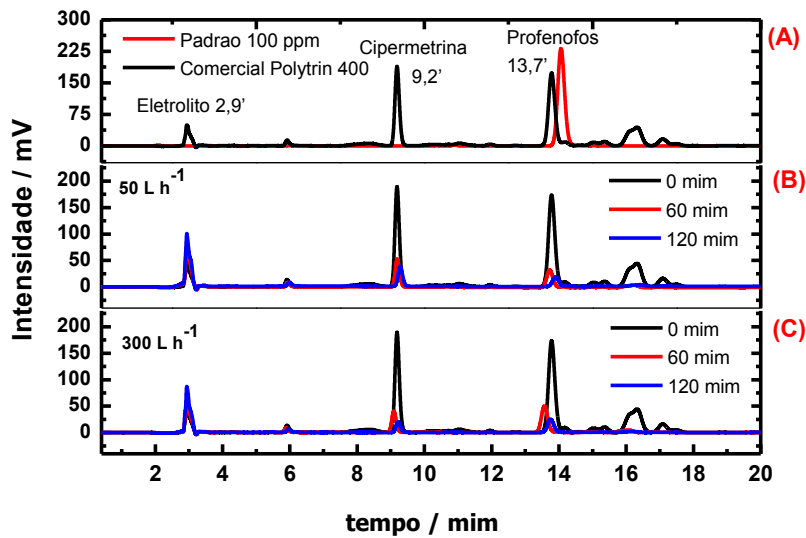


Figura 7- Cromatogramas do Profenofós. (A) Cromatogramas comparativo entre o padrão (Aldrich) e o comercial (Polytrin 400) do Profenofós. Cromatogramas das eletrólises à 50 mA cm^{-2} realizada em um reator eletroquímico de fluxo ascendente e placas paralelas utilizando anodos de Ti/DDB (30.000 ppm B/C), em uma vazão de (B) 50 L h^{-1} e (C) 300 L h^{-1}

Uma descrição mais detalhada das taxas de decaimento das concentrações do profenofós para os diferentes tipos de dopagem, fluxos e intensidades de corrente pode ser obtida a partir dos quatro gráficos abaixo. Os dois primeiros se referem às degradações realizadas com os eletrodos Ti-DDB 15000 ppm a 50 e 300 L h^{-1} respectivamente e os dois subsequentes se referem às degradações realizadas com os eletrodos Ti-DDB 30000 ppm a 50 e 300 L h^{-1} respectivamente.

Destaca-se nesses gráficos a alta taxa de degradação obtida, chegando essa a ser superior a 97%. Fica clara também, de modo geral, a eficiência superior dos eletrodos Ti-DDB 30000ppm.

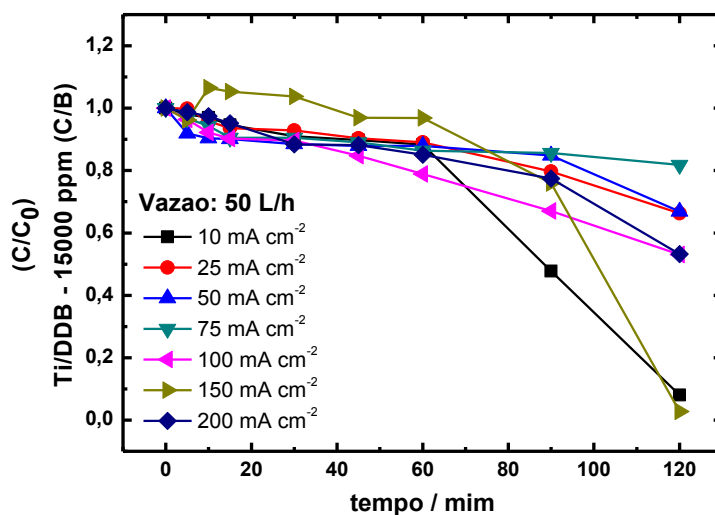


Figura 8 - Decaimento da Concentração do Profenofós analisado por HPLC das eletrólises de $10\text{mA cm}^{-2} \leq j_{\text{apl}} \leq 200\text{ mA cm}^{-2}$ realizadas em um reator eletroquímico de fluxo ascendente e placas paralelas utilizando anodos de Ti/DDB (15.000 ppm B/C), em uma vazão de 50 L h^{-1}

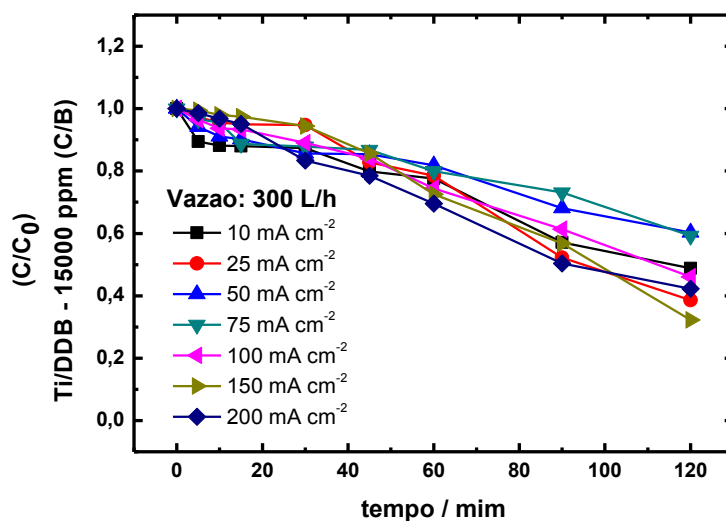


Figura 9 - Decaimento da Concentração do Profenofós analisado por HPLC das eletrólises de $10\text{mA cm}^{-2} \leq j_{\text{apl}} \leq 200\text{ mA cm}^{-2}$ realizadas em um reator eletroquímico de fluxo ascendente e placas paralelas utilizando anodos de Ti/DDB (15.000 ppm B/C), em uma vazão de 300 L h^{-1}

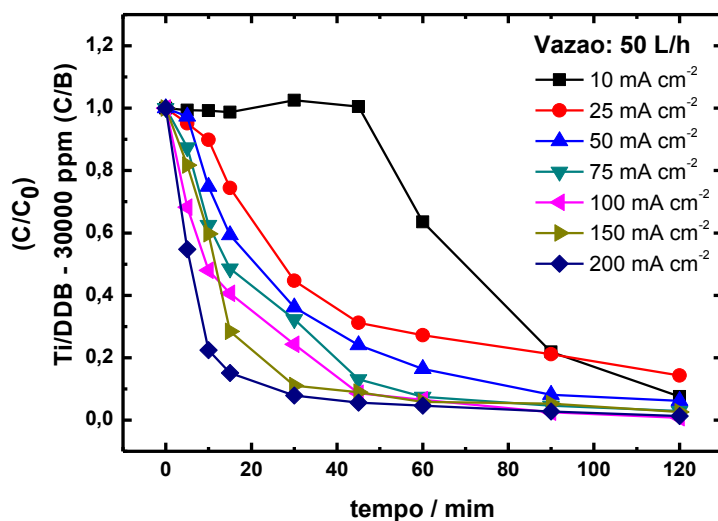


Figura 10 - Decaimento da Concentração do Profenofós analisado por CLAE das eletrólises de $10\text{mA cm}^{-2} \leq j_{\text{apl}} \leq 200\text{ mA cm}^{-2}$ realizadas em um reator eletroquímico de fluxo ascendente e placas paralelas utilizando anodos de Ti/DDB (30.000 ppm B/C), em uma vazão de 50 L h^{-1} , volume de 2,0 L e temperatura de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$

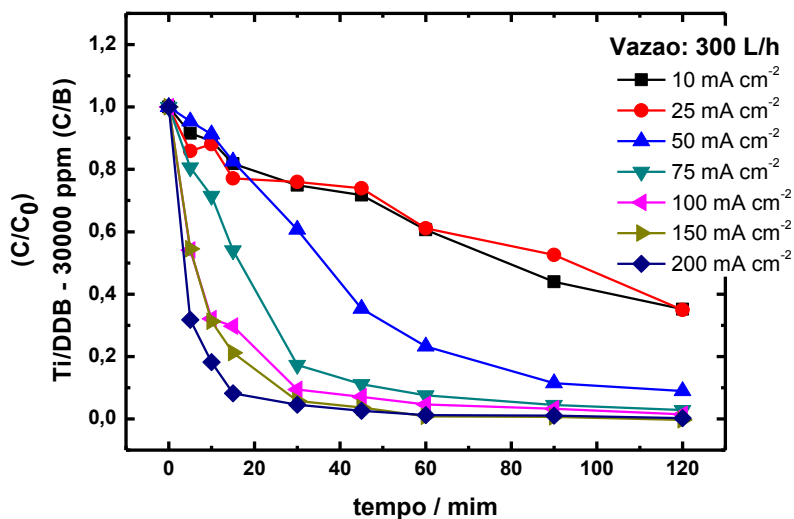


Figura 11 - Decaimento da Concentração do Profenofós analisado por CLAE das eletrólises de $10\text{mA cm}^{-2} \leq j_{\text{apl}} \leq 200\text{ mA cm}^{-2}$ realizadas em um reator eletroquímico de fluxo ascendente e placas paralelas utilizando anodos de Ti/DDB (30.000 ppm B/C), em uma vazão de 300 L h^{-1}

Dada a importância dos índices de Carbono Orgânico Total anteriormente citada, todas as degradações tiveram alíquotas submetidas a essa análise, estando os resultados apresentados na Figura 12 a seguir. Notou-se novamente uma aparente maior eficiência nas taxas de mineralização observada com o uso dos eletrodos Ti-DDB 30000 ppm e, mais uma vez, a variação de fluxo não se mostrou aparentemente como fator determinante para a eficiência citada.

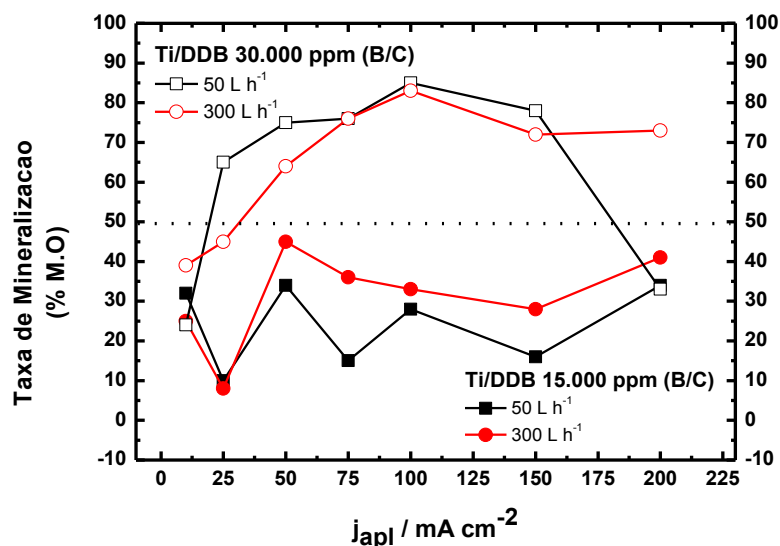


Figura 12- Taxa (%) de Mineralização da Matéria Orgânica (M.O) analisado por TOC das eletrólises do Profenofós Comercial realizadas em $10 \text{ mA cm}^{-2} \leq j_{apl} \leq 200 \text{ mA cm}^{-2}$ utilizando de um reator eletroquímico de fluxo ascendente e placas paralelas com diferentes anodos de Ti/DDB, em vazões de 50 L h^{-1} e 300 L h^{-1}

Por fim, a Figura 13 apresenta dois gráficos obtidos se utilizando da técnica de Espectrofotometria UV-Vis. Embora seja notável a presença de um pico característico para um comprimento de onda próximo de 366nm, os dados não se mostraram concludentes nem foi identificado algum tipo de padrão respeitado ao longo das degradações. Assim, o uso dessa avaliação se manteve inviabilizado momentaneamente.

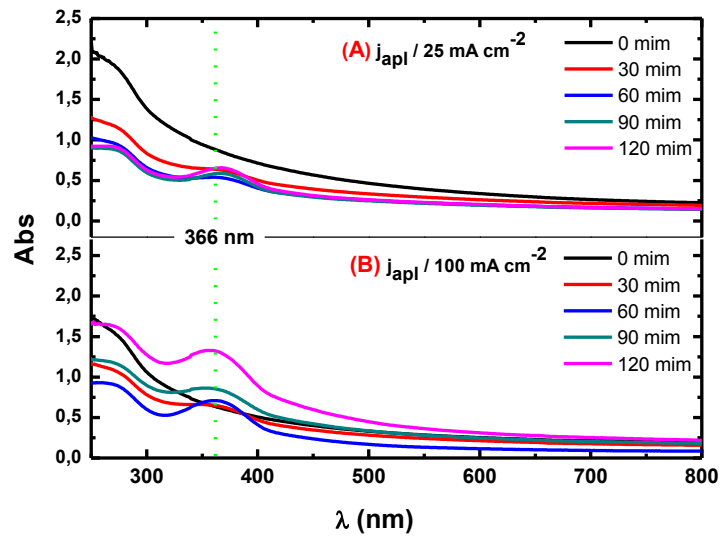


Figura 13- Espectros UV-Vis das eletrólises de 25 mA cm^{-2} e 100 mA cm^{-2} realizadas em um reator eletroquímico de fluxo ascendente e placas paralelas utilizando anodo de Ti/DDB (30.000 ppm B/C), em uma vazão de 50 L h^{-1}

7) Considerações Finais

Os objetivos do trabalho foram devidamente cumpridos, tendo sido o desenvolvimento do reator realizado com sucesso, assim como seu teste corroborou a viabilidade tanto do reator, quanto dos eletrodos então utilizados.

Como próximos passos, podem ser analisados os porquês da momentânea ineficiência das análises realizadas pela Espectrofotometria, podendo essa ser decorrente, por exemplo, da formação de micro-bolhas formadas no próprio reator.

Futuros trabalhos poderão abordar também estudos mais avançados quanto aos subprodutos formados ao longo das degradações, traçando assim os possíveis caminhos de reação existentes.

8) Referências Bibliográficas

- 1) http://www.scielo.br/sc8ielo.php?pid=S0100-40422011000900007&script=sci_arttext ;
Acesso em 06/09/2011 às 17:03h.
- 2) <http://pt.wikipedia.org/wiki/DDT> ; Acesso em 15/10/2011 às 13:45h.
- 3) www.fersol.com.br/81/cultivando_nossa_terra/...50.../fispq.html ; Acesso em 11/01/2012
às 16:43h.
- 4) http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC35055 ; Acesso em
21/08/2011 às 09:37h.
- 5) http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC34257 ; Acesso em
21/08/2011 às 09:55h.
- 6) Mezzari, I.A. *UTILIZAÇÃO DE CARVÕES ADSORVENTES PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES CONTENDO PESTICIDA*. Florianópolis: ano 2002, Dissertação (Mestrado), DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E ALIMENTO - Universidade Federal de Santa Catarina.
- 7) http://www.metodoenergia.com.br/inovatecsp/palestras/hudson_zanin_UNICAMP.pdf ;
Acesso em 28/12/2011 às 21:34h.

- 8) ROCHA, Fábio R. P. and TEIXEIRA, Leonardo S. G.. Estratégias para aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. *Quím. Nova* [online]. 2004, vol.27, n.5, pp. 807-812. ISSN 0100-4042. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422004000500021>.
- 9) <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno1.pdf> ; Acesso em 03/09/2011 às 11:13h.
- 10) <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf> ; Acesso em 03/09/2011 às 14:30h.
- 11) Peres, T.B. *EFEITO DA APLICAÇÃO DE PESTICIDAS NA ATIVIDADE MICROBIOLÓGICA DO SOLO E NA DISSIPAÇÃO DO ¹⁴C-PARATION METÁLICO*. São Paulo: ano 2000, Dissertação (Mestrado), INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - Universidade de São Paulo.
- 12) Melo, S.A.S. , Trovó, A.G. , Bautitz, I.R. , Nogueira, R.F.P. , *Quim. Nova*, Vol. 32, nº 1, 188-197, 2009.
- 13) Dores, E.F.G.C. , De-Lamonica-Freire, E.M. *Quim. Nova*, Vol. 24, nº 1, 27-36, 2001.
- 14) BERTAZZOLI, R. , PELEGRINI, R. , *Quím. Nova*, São Paulo, v. 25, nº 3, Maio 2002 .