



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

**USO DE ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADO COM BORO, PARA
DEGRADAR AGROTÓXICOS VIA PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO
(POA).**

*RELATÓRIO FINAL DE PROJETO DE INICIAÇÃO
CIENTÍFICA (PIBIC/CNPq/INPE)*

André Ferreira Sardinha (INPE, Bolsista PIBIC/CNPq)
E-mail: andresardinha2@hotmail.com

Dr^a. Neidenei Gomes Ferreira (LAS/CTE/INPE, Orientadora)
E-mail: neidenei@las.inpe.br

Julho de 2012

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo principal o estudo do mecanismo de degradação de agrotóxicos aplicados na cultura de arroz irrigado por inundação através da utilização do Processo Oxidativo Avançado (POA). A primeira etapa do trabalho consistiu em realizar um levantamento bibliográfico. Posteriormente realizou-se um levantamento sobre as melhores condições e técnicas para degradação do Carbofurano utilizando método eletroquímico com eletrodos de Diamante dopados com Boro crescidos sobre substrato de Titânio (Ti/DDB). São apresentados os resultados de morfologia e estrutura dos eletrodos pelas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Espalhamento Raman dos eletrodos. Também utilizou-se técnicas eletroquímicas, como voltametria cíclica, voltametria linear e cronoamperometria para caracterizar a janela útil dos eletrodos Ti/DDB, a fim de averiguar seu potencial na eletrodegradação de agrotóxicos. Inicialmente realizou-se uma potenciometria galvanostática utilizando a técnica de voltametria cíclica com aplicação de potencial que variou de -2 à 3 V vs Ag/AgCl em velocidade de 50mV/s. Com estes resultados reuniu-se dados e condições suficientes para simular o tratamento de efluentes contaminados com agrotóxicos a nível de teste de bancada. O volume da solução aquosa tratada foi de 400 mL de Sulfato de Sódio à 0,1 mol L⁻¹ e Hidróxido de Sódio à 0,1 mol/L durante 60 minutos e temperatura controlada de 15°C. A solução inicial analisada pelo método de Carbono Orgânico Total Não Purgável (NPOC), indicava que a amostra continha 29,43 mg/L de carbono orgânico, e após 1 hora de degradação analisou-se a solução final e foi detectado que a solução continha apenas 0,288 mg/L de carbono orgânico. O uso do eletrodo Ti/DDB para a degradação dos agrotóxicos se mostrou viável, para serem empregados em tratamento de efluentes contaminados com agrotóxicos, sendo necessários alguns estudos para se determinar as melhores condições para esse processo.

Palavras-chave: Poluentes orgânicos persistentes, Carbofurano, Processo oxidativo avançado.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	4
1.1 OBJETIVO GERAL	4
1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO.....	5
2 REVISÃO DE LITERATURA	6
2.1 CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO	7
2.2 CARBOFURANO	8
2.3 PLANTAÇÕES NO ESTADO DE SÃO PAULO	10
2.4 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO	11
2.4.1 Sistemas Homogêneos	13
2.4.2 Sistemas Heterogêneos	13
3 METODOLOGIA DO PROCESSO.....	15
3.1 ELETRODO DE DIAMANTE	16
3.1.1 Produção do eletrodo Ti/DDB.....	17
3.2 MONTAGEM DO CÉLULA	18
3.3 ESTUDO ELETROQUÍMICO	19
3.4 ATIVAÇÃO DE ELETRODO Ti/DDB.....	20
3.5 JANELA DO ELETRODO	21
3.6 TESTE DE SOLUBILIDADE	21
3.7 DEGRADAÇÃO DO CARBOFURANO	22
3.8 CARBONO ORGÂNICO TOTAL.....	23
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5 CONCLUSÃO	32
6 REFERÊNCIAS.....	34

1 INTRODUÇÃO

Com o crescimento da população, a demanda por alimentos, como o arroz, cresceu significativamente e uma das classes de maior aplicabilidade nas plantações de arroz é a classe de agrotóxicos, que são compostos orgânicos com grupos eletrofílicos com capacidade de formar ligação covalente com grupos hidroxila e a reação química ocorre através da substituição do grupo reativo pelo grupo hidroxila [1].

Neste tipo de plantação, a quantidade de água utilizada para viabilizar o processo é grande, e depois de utilizados estes efluentes são despejados em rios e lagos sem um tratamento adequado. Devido ao caráter tóxico de diversos agrotóxicos normalmente empregados, torna-se necessário o desenvolvimento de tecnologias adequadas para o seu controle e com isso, novas tecnologias de tratamento de águas e efluentes que destroem ou inativam estes compostos orgânicos tóxicos vêm sendo estudadas, buscando uma forma mais econômica e ao mesmo tempo efetiva. No Brasil, o controle de efluentes líquidos é feito através de padrões de qualidade dos corpos d'água (comumente rios) que recebem esses despejos.

1.1 OBJETIVO GERAL

O presente projeto tem como objetivo geral o estudo dos processos utilizados nas degradações utilizando células eletroquímicas, dotadas de eletrodos de diamante dopado com Boro.

1.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Como objetivo específico deste trabalho, será dada uma ênfase ao mecanismo das degradações de agrotóxicos em soluções aquosas. A eficiência do processo de degradação dependerá de diversos fatores e poderá inclusive ser avaliada mediante análise do comportamento do processo nas reações de óxido-redução ou pela diminuição do teor de carbono orgânico total em solução, buscando como objetivo principal do processo a eliminação do Carbofurano.

Serão utilizados eletrodos de diamante dopados com boro crescidos sobre substrato de titânio, obtidos em reator tipo HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) no Laboratório de Eletroquímica e Materiais Carbonosos, LABEMAC / LAS – INPE.

Para conseguir alcançar o objetivo serão aplicadas técnicas eletroquímicas, como voltametria cíclica, voltametria linear e cronoamperometria para caracterizar a janela útil dos eletrodos Ti/diamante, a fim de averiguar seu potencial na eletrodegradação de agrotóxicos utilizados no cultivo de arroz na região do Vale do Paraíba.

Como mencionado, é proposto neste trabalho o estudo da degradação de agrotóxicos, via processo oxidativo avançado (POA) utilizando eletrodos de diamante dopados com boro para a oxidação anódica dos contaminantes, visto que na cultura de arroz inundado, a quantidade de água envolvida é enorme. Também será realizado um estudo propriamente dito do comportamento dos eletrodos na eletrodegradação dos agrotóxicos, sendo necessário usar caracterizações eletroquímicas para discutir e concluir os resultados.

2 REVISÃO DE LITERATURA

No Brasil uma das culturas mais difundidas é a de arroz, onde são utilizadas sementes melhoradas, fertilizantes e agrotóxicos. Geralmente lançam-se mão de herbicidas, pesticidas e inseticidas que auxiliam o controle às pragas agrícolas, aumentando a produtividade e a qualidade dos produtos. Esse aumento de produtividade acaba por acarretar uma importante via de poluição e contaminação ambiental.

Sabe-se que o assunto do momento é a preservação ambiental, e um dos temas mais abordados em todas as conferências e convenções diz respeito ao uso e à disponibilização de água potável no mundo. Há muito se fala da escassez de água potável e diversos estudiosos tentam especular por mais quanto tempo se terá água disponível para o consumo humano. Por isso torna-se importante não só preservar todo manancial de água, seja ele subterrâneo ou superficial, como também atentar para que poluentes presentes no solo ou residuais de processos não contaminem os rios e lagos.

O arroz é um produto de grande importância econômica para países em desenvolvimento. Segundo o Ministério da Agricultura, o Brasil é o nono maior produtor mundial de arroz e colheu cerca de 11,26 milhões de toneladas na safra de 2009/2010. E estima-se que o Brasil terá um aumento de 25% na colheita de arroz na safra de 2019/2020 em relação à safra de 2009/2010 [2].

Tabela 1: Estimativa de produção e consumo de arroz no Brasil

Ano da Safra	Colheita (milhões de toneladas)
2009/2010	11,26
2019/2020	14,12

Fonte: Dados da pesquisa

Paralelamente a essa produção, encontra-se o problema de destruição do meio ambiente devido a vários fatores, dentre os quais se encontram o acúmulo de agrotóxicos e outras substâncias químicas, lançadas indiscriminadamente há décadas e décadas no meio ambiente, que destroem a camada de ozônio, poluem rios e solos. No Brasil, a legislação vigente (Lei Federal nº 7.802, de 11 de Julho de 1989) classifica os agrotóxicos como produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos utilizados no plantio ou no armazenamento de produtos agrícolas cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-los da ação danosa de seres vivos considerados nocivos [3].

2.1 CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO

Após vários anos de intensa negociação entre governos, “elaborou-se” a Convenção de Estocolmo, um tratado internacional que busca eliminar em nível mundial, a produção e o uso de algumas substâncias tóxicas, conhecidas como POP’s (poluentes orgânicos persistentes). O artigo 7º da Convenção estabelece que “cada País signatário deverá elaborar um Plano Nacional de Implementação de suas obrigações decorrentes da Convenção e envidar esforços para sua execução” [4].

Desde 16 de Junho de 2004 quando o Brasil ratificou a Convenção, e o Decreto Executivo nº5.472, de 20 de Junho de 2005, promulgou o seu texto internamente, o Brasil assumiu o compromisso de adotar medidas para erradicar ou reduzir ao máximo a utilização de produtos que possuam na sua composição pelo menos um dos doze POP’s identificados inicialmente pela Convenção de Estocolmo. Todos eles têm em comum a grande toxicidade, que causam sérios danos à saúde das pessoas e ao meio ambiente, eles demoram muito tempo para entrar em processo de decomposição e por serem extremamente voláteis podem viajar por milhares de quilômetros de distância do ponto de origem através do ar, da água e outros meios [5].

Dentre os doze POP's identificados, está o Carbofurano, um agrotóxico muito utilizado nas plantações de arroz de cultivo irrigado. Deste modo, pioneiro desta tecnologia é o presente trabalho desenvolvido nas águas residuais das áreas de plantio de arroz no Vale do Paraíba. O Vale do Paraíba é a 1º no ranking da produção de arroz em casca do Estado, responsável por cerca de 40% da área de cultivo em São Paulo. E tamanha produção gera insumos contaminados com Carbofurano, e outros.

Tabela 2: Nomenclatura usual e técnica do Carbofurano

Nome comum	Nome segundo grupo químico	Nome segundo IUPAC	Classificação toxicológica
Carbofurano	Metilcarbamato de benzofuranila	2,3-dihidro-2,2dimetilbenzofuran-7-il metilcarbamato	Extremamente tóxico

Fonte: Ministério da Agricultura [6].

2.2 CARBOFURANO

O Carbofurano é um Inseticida-Nematicida sistêmico muito utilizado no tratamento de sementes, sendo aplicado apenas uma vez antes do plantio [6].

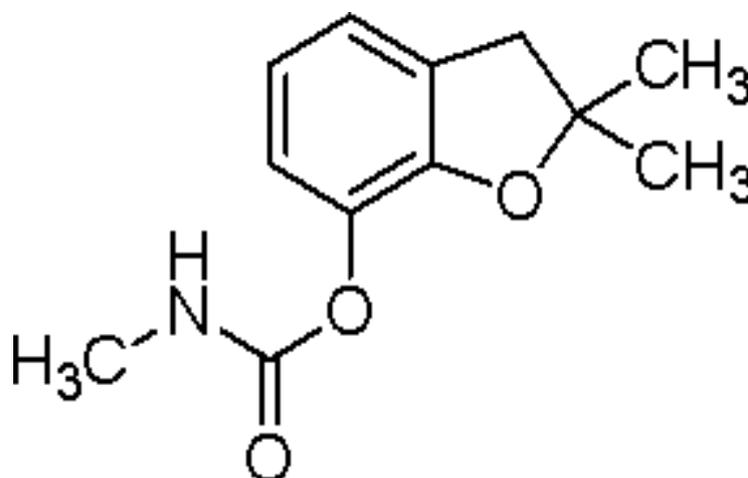


Figura 1: Estrutura do Carbofurano

Fonte: Dados da pesquisa.

Alguns cuidados devem ser tomados no manuseio do produto para preservação do meio ambiente. As principais características nocivas do Carbofurano são:

- Alta periculosidade ao meio ambiente (CLASSE II) [6];
- Altamente móvel, ou seja, possui alto potencial de deslocamento no solo, podendo atingir principalmente águas subterrâneas [6];
- Altamente persistente no meio ambiente [6];

Tabela 3: Dosagem do Carbofurano

Agrotóxico	Dose / 100kg de sementes
Carbofurano	2,5 à 8,0 kg/há

Fonte: Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa



Figura 2: Agrotóxico utilizado nas lavouras de arroz.

Fonte: Arquivo pessoal.

Uma das aplicações do Carbofurano na lavoura de arroz é no controle dos cascudos-pretos, onde geralmente se recomenda que seja aplicado de 700 a 900g de Carbofurano por hectare da lavoura infectada [7].

Para supervisionar e acompanhar as ações do Plano Nacional de Implementação nos países signatários, a Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes – chamado Projeto NIP, através do artigo 12 da Convenção instituiu Centros Regionais e Sub-regionais como mecanismos de apoio para a capacitação e transferência de tecnologia. A CETESB foi uma das eleitas e responde pela região da América Latina e Caribe.

A primeira fase do projeto visava identificar as necessidades para o desenvolvimento do NIP, já a segunda fase, em andamento atualmente, visa não só investigar a situação dos POP's no Brasil, como também propor novas tecnologias para controlar e, principalmente, destruir os POP's.

Visto que os grandes ecossistemas para a cultura de arroz são o plantio em várzeas e em terras altas, e que o principal sistema de cultivo das regiões sul e sudeste é o sistema irrigado por inundação e que o controle de pragas é feito através da quimigação, admite-se que o tratamento eletroquímico (utilizando eletrodos de diamante dopado com Boro) dos resíduos é uma alternativa interessante e se enquadra perfeitamente no projeto, pois busca destruir os compostos residuais de agrotóxicos nas águas de irrigação do plantio.

2.3 PLANTAÇÕES NO ESTADO DE SÃO PAULO

No Estado de São Paulo a predominância no plantio é do sistema de irrigação inundada. A região do Vale do Paraíba é a região paulista que mais produz arroz no Estado de São Paulo. Do total de 16762,10 hectares plantados no estado, pouco mais de 12700 hectares de área plantada

concentradas nas regiões de Pindamonhangaba e Guaratinguetá. A figura abaixo mostra a distribuição geográfica da área cultivada de arroz no Estado, e nela pode-se ver nitidamente que a região valeparaibana é a maior produtora do cereal no Estado [8].

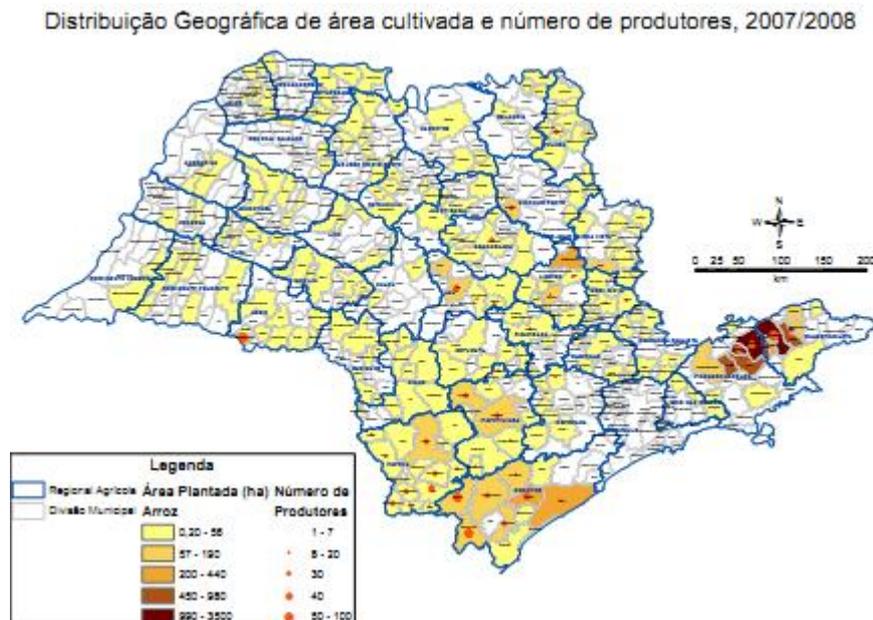


Figura 3: Mapa de distribuição geográfica do Estado de São Paulo.

Fonte: Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo [8].

A biodegradação do Carbofurano no ambiente é dependente da temperatura, da umidade, do pH do solo, da biomassa disponível, assim como da atividade degradativa da mesma [1].

2.4 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

A sociedade humana depende da água para realizar diversas atividades, sejam elas agrícolas, industriais ou até mesmo para o próprio consumo como condição de sobrevivência humana.

Não é fácil de conceber qualquer tipo de indústria em que a água não seja utilizada para o próprio processo industrial ou para colaborar nas outras

operações que favorecem o referido processo (aquecimento, resfriamento, limpeza, coleta de resíduos, etc) [9].

Entre os métodos convencionais de tratamento de efluentes convencionais podem ser divididos, basicamente, em dois grupos: métodos baseados na transferência de fase e outros, chamados de processos oxidativos, baseados na destruição dos poluentes [10].

A destruição de poluentes orgânicos por processos oxidativos tem como vantagem o fato de destruí-los e não somente transferi-lo de fase como no método citado anteriormente.

Atualmente, o método mais eficaz e barato, para remover parte dos produtos químicos biodegradáveis em efluentes, é a oxidação da matéria orgânica via tratamento biológico, mas devido ao fato de que nem todas as moléculas orgânicas, são facilmente biodegradáveis e que muitas delas são tóxicas aos microrganismos, e inativam ou diminuem a velocidade da reação do processo biológico, o que inviabiliza o tratamento ou o torna limitado [11].

Por isso o presente trabalho se utiliza de uma excelente ferramenta, o Processo Oxidativo Avançado (POA), para mineralizar tais substâncias e conseqüentemente elucidar uma nova e promissora tecnologia para o combate aos POP's, como já mencionado anteriormente. Podendo também atuar de forma complementar aos processos convencionais de tratamento de efluentes.

Os POA's são caracterizados por reações de oxidação envolvendo espécies altamente reativas, como o radical hidroxila, que ao degradar os compostos orgânicos presentes, transformam a grande maioria destes contaminantes orgânicos em CO₂, água e ânions inorgânicos.

Os POA's apresentam diversas vantagens, podendo-se citar:

- Mineralizam o poluente e não somente transferem-no de fase;
- Podem ser utilizados como auxiliares em outros processos (pré e pós-tratamento);
- Tem cinética de reação elevada;

- Geralmente não necessitam um pós tratamento;
- Em muitos casos, consomem menos energia, acarretando menor custo;
- Possibilitam tratamento *in situ*;

Os processos que utilizam catalisadores sólidos (como eletrodo de diamante) são chamados heterogêneos, enquanto que os demais processos são denominados sistemas homogêneos.

2.4.1 Sistemas Homogêneos

Nos sistemas homogêneos, onde não há a presença de catalisadores no estado sólido, a degradação do poluente orgânico pode ser efetuada por dois mecanismos distintos:

- fotólise direta com UV: onde a luz é a única fonte capaz de produzir a destruição do poluente.
- geração de radical hidroxila: que possui alto poder oxidante, vida curta e é o responsável pela oxidação dos compostos orgânicos. A sua geração pode ocorrer devido à presença de substâncias oxidantes fortes na solução, como peróxido de hidrogênio e ozônio, combinados ou não com irradiação [11].

2.4.2 Sistemas Heterogêneos

Os sistemas heterogêneos diferem dos homogêneos devido à presença de catalisadores semi-condutores.

Semicondutores que atuam como fotocatalisadores possuem duas regiões energéticas: a região de energia mais baixa é a banda de valência (BV), e a região de energia mais alta é a banda de condução (BC). Entre essas duas regiões existe a zona de “band-gap”. A energia de “band-gap” é a energia

mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de menor para outra de maior energia.

Quanto à condutividade elétrica, esses catalisadores são classificados em:

- **Condutores:** onde os níveis de energia são contínuos e não há separação entre a BV e a BC;
- **Semicondutores:** onde existe uma descontinuidade de energia entre as bandas, porém os elétrons, em algumas condições, podem superá-los.
- **Não condutores:** onde existe uma descontinuidade muito grande de energia entre as bandas, sendo impossível a promoção eletrônica [11].

Algumas das vantagens que o eletrodo de diamante apresenta na degradação de compostos orgânicos presentes em águas e efluentes são: o baixo custo, a insolubilidade em água, a estabilidade química, a fotoestabilidade, a possibilidade de deposição sobre diferentes substratos sólidos e a grande janela de potencial.

O processo de tratamento de efluentes via eletroquímica apresenta a grande vantagem de não necessitar da adição de uma gama de produtos químicos para que a reação ocorra, uma vez que o seu principal reagente é o elétron. A única adição normalmente feita é de NaOH que tem a função de manter o pH em um nível desejado para a reação e também funciona como eletrólito suporte.

Neste processo, os radicais $\cdot\text{OH}$ são produzidos eletroquimicamente em uma reação anódica diretamente da água, como na reação (1):



(1)

Quimicamente falando, as reações de oxi-redução envolvem a transferência de elétrons entre os reagentes. E segundo Jardim, sob uma ótica do tratamento de efluentes e remediação dos solos contaminados, a oxidação química é uma forma de transformar moléculas ambientalmente indesejáveis em moléculas menos tóxicas, para que possam ser assimiladas pela natureza [10].

Toda esta atenção dispensada em torno do tratamento das águas reside no fato de que aproximadamente 70% do território terrestre são cobertos pela água. Embora o volume de água seja grande, só uma pequena porcentagem desta água (cerca de 2%) é água doce. Desta porcentagem apenas 13% está disponível para consumo humano [9].

O POA é um processo limpo e não seletivo que se baseia na geração de radical livre Hidroxila (cujo potencial de oxidação de 2,8V é menor apenas do que o do Flúor que é de 3,03V), ou seja, pode degradar diversos contaminantes orgânicos, e seus possíveis intermediários, independentemente da presença de outros, além de não necessitar da adição de novos compostos químicos.

Os radicais hidroxilas gerados são altamente reativos e podem reagir com todos os compostos orgânicos por meio de abstração de hidrogênio ou por meio de adição de um átomo após a quebra de uma ligação π .

Um ponto a ser tratado com mais atenção é a formação de compostos intermediários gerados durante a reação, visto que a oxidação pode ser completa ou parcial, porém, ambientalmente sempre busca-se a oxidação completa dos compostos, outrora denominado de mineralização. A degradação parcial é aceita apenas se o produto final for inócuo.

3 METODOLOGIA DO PROCESSO

Nessa sessão são descritos todos os procedimentos realizados neste trabalho.

O desenvolvimento do trabalho foi realizado mediante o crescimento do filme de diamante sobre o substrato de titânio puro, seguido de suas caracterizações de superfície e de suas propriedades semicondutoras. A deposição do filme de diamante sobre o substrato ocorre através do método de deposição química na fase vapor (em inglês *Chemical Vapor Deposition - CVD*), geralmente ativada por filamento quente de tungstênio. Após a elaboração dos eletrodos de diamante, foi realizada a construção da célula

eletroquímica, como mostra a figura 4, onde foram realizadas as degradações em nível de teste de bancada. E finalmente, porém não menos importante, as análises de Carbono Orgânico Total para quantificar e validar o método foram feitas.

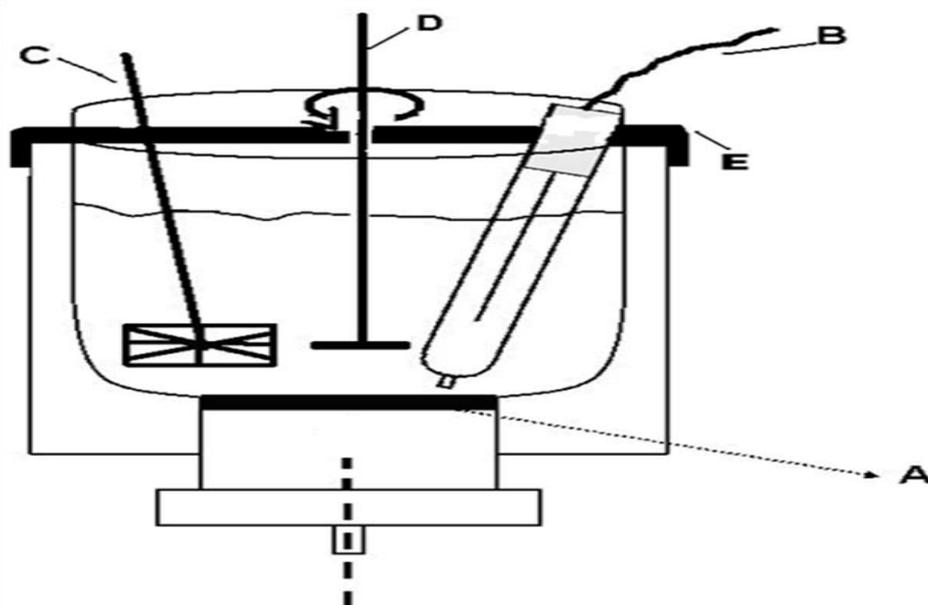


Figura 4 – Representação esquemática da célula de bancada: (A) eletrodo Ti/DDB; (B) eletrodo de referência Ag/AgCl e (C) contra-eletródo de tela de platina (D) Agitação mecânica (E) suporte dos eletrodos de referência e contra-eletródo.

3.1 ELETRODOS DE DIAMANTE

Com o entendimento adquirido durante anos de pesquisa sobre as técnicas de crescimento, hoje é grande a capacidade de depositar o filme de diamante sobre os mais diversos tipos de substratos.

Os dois métodos básicos para a síntese de diamante são a deposição química a partir da fase vapor (do inglês “*chemical vapor deposition*” sigla CVD) e o crescimento a alta-pressão/alta-temperatura (do inglês “*high-pressure/high-temperature*”, sigla HPHT), sendo este último o que mais se assemelha ao processo de formação do diamante natural [12].

Há diferenças marcantes quanto aos parâmetros de crescimento utilizados em cada processo. Porém, neste trabalho será dada uma ênfase apenas no método CVD, onde a temperatura de trabalho é de aproximadamente 1270 K e a pressão é sub-atmosférica, da ordem de 1.000 a 10.000 Pa.

A aplicação do diamante sintético obtido pelo método CVD em eletroquímica, é devido ao seu caráter semicondutor quando dopado, a sua alta resistência química, a ampla janela de potencial e baixa corrente de fundo.

Através da dopagem (*doping*, processo em que se adicionam átomos de impurezas na estrutura do material), consegue-se alterar a diferença entre as bandas de energia do material, tornando-o um semicondutor com excesso de lacunas, ou seja, um semicondutor do tipo p.

3.1.1 Produção do eletrodo Ti/DDB

O crescimento do filme de diamante foi feito sobre uma amostra de Titânio que foi previamente limpa usando acetona e um aparelho de ultrassom. Depois de limpa, esta superfície foi preparada no banho de ultrassom com pó de diamante (cuja granulometria é de 0,25 μ m) diluído em hexano em um processo conhecido como “seeding” ou semeadura. A finalidade do “seeding” é criar sítios de nucleação na superfície do material. O choque das partículas de diamante contra a superfície causam microfissuras na superfície, enquanto outras partículas do pó de diamante ficam aderidas à superfície e funcionam como “sementes” no processo de crescimento do filme de diamante, em outras palavras, parte do pó de diamante funciona como abrasivo e outra parte fica aderida na superfície do substrato. O restante do pó que fica em solução é guardado em um recipiente adequado para ser aplicado em outro crescimento.

O processo ocorreu, sob pressão menor que a atmosférica, da ordem de 1.000 a 10.000 Pa, em um reator do tipo Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD), onde a deposição química ocorre na forma de vapor.

O mecanismo se iniciou quando moléculas do reagente passam por regiões de ativação próximas aos filamentos quentes e geram compostos altamente reativos que iniciam o processo. Os reagentes gasosos normalmente utilizados para crescer filmes microcristalinos, como os utilizados neste trabalho, são metano altamente diluído em hidrogênio, geralmente em torno de 1 ou 2% [13].

As variáveis do processo tais como a concentração da dopagem, a concentração dos reagentes, a pressão de trabalho, o substrato utilizado, a temperatura, o tempo de deposição e tantos outros, irão determinar, através dos diferentes intermediários formados, as colisões produtivas e improdutivas para o crescimento do filme. A distância do substrato para a região de ativação varia de acordo com o reator utilizado, neste caso a distância foi de 5 cm.

Os eletrodos de diamante dopados com Boro possuem uma vasta aplicação devido à grande faixa de potencial de trabalho, em torno de 3 V, o que possibilita sua utilização em diversos projetos. Os eletrodos foram analisados pelas técnicas de caracterização morfológica e estrutural, utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Raman, respectivamente.

3.2 MONTAGEM DA CÉLULA ELETROQUÍMICO

Para a montagem da célula eletroquímica, utilizou-se um contra-eletródo de platina, um eletródo de referência de Ag/AgCl e o eletródo de trabalho de Diamante Dopado com Boro (DDB), conforme mostrado na figura 5.

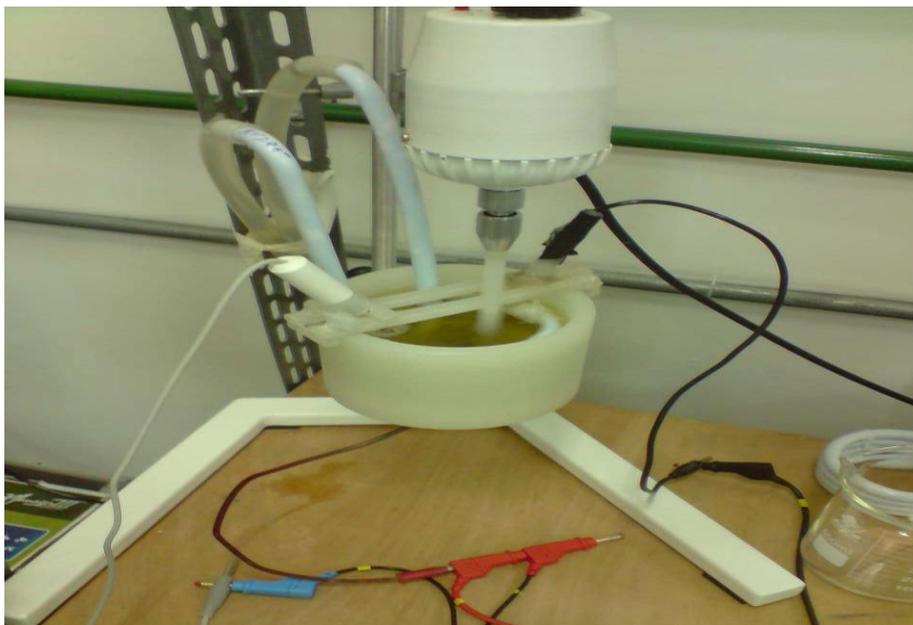
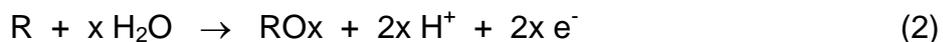


Figura 5: Célula eletroquímica utilizada nas degradações

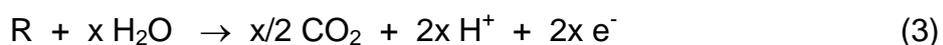
Fonte: Arquivo pessoal.

3.3 ESTUDO ELETROQUÍMICO

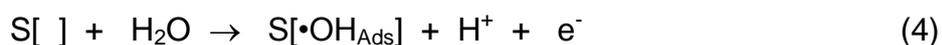
No tratamento eletroquímico de efluentes, tais como os oriundos das plantações de arroz, as moléculas orgânicas são degradadas por reações que ocorrem pela transferência de átomos de oxigênio das moléculas de água (fase solvente) para a espécie química a ser oxidada. O processo geral de transferência anódica de oxigênio, pode ser representado pela Equação (2) [10]:



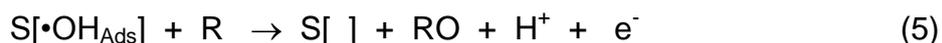
Neste caso, R é a espécie orgânica a ser oxidada e ROx a forma oxidada dessa espécie. Se o processo for bem sucedido, a espécie R pode ser mineralizada segundo a Equação (3):



Nas degradações oxidativas em meio aquoso, a primeira etapa é a descarga da água em sítios ativos da superfície do eletrodo (S[]), com a formação de radicais livres hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que ficam adsorvidos fisicamente na superfície do eletrodo, segundo a Equação (4) [10]:



Na etapa seguinte, as moléculas orgânicas R reagem com essas espécies oxidantes altamente reativas adsorvidas na superfície, segundo a Equação (5), regenerando o eletrodo.



Nesta etapa de desativação da superfície do eletrodo, com a oxidação da molécula orgânica R, ocorre simultaneamente a reação de oxidação da água a O_2 , diminuindo a eficiência elétrica do processo. Deve-se ressaltar ainda que neste mecanismo, a etapa na qual ocorre a transferência de cargas é a de ativação da superfície do eletrodo, a partir da reação de descarga da água, e o suprimento das espécies participantes desta fase (H_2O) é praticamente inesgotável, por se tratar de uma reação em meio aquoso [1]. Os processos eletroquímicos de tratamento de efluentes orgânicos baseiam-se em reações anódicas na região de evolução de oxigênio (altos valores de potencial).

3.4 ATIVAÇÃO DO ELETRODO DDB

A ativação do eletrodo é fundamental pelo fato de que pode haver substâncias adsorvidas na superfície do eletrodo, o que pode gerar alterações no resultado

da degradação. A ativação deve ser feita então com a intenção de “limpar” a superfície do eletrodo, deixando-a apta a fazer as degradações.

Esta técnica, devido a evolução de O₂, permite lixiviar a superfície com o intuito de retirar fisicamente qualquer substância adsorvida no eletrodo.

Esta ativação foi realizada utilizando uma densidade de corrente de 150 mA cm⁻² durante um período de 1800 segundos.

3.5 JANELA DO ELETRODO

A vasta aplicação do eletrodo DDB em diversas áreas se deve a vários fatores, dentre eles está a grande janela de potencial apresentada para o eletrodo Ti/DDB, que pode ser obtida a partir da Voltametria Cíclica. Quando uma solução aquosa é utilizada, pode-se identificar os potenciais onde ocorre a formação do Hidrogênio gasoso e do Oxigênio gasoso, que são chamadas de regiões de desprendimento do hidrogênio e do oxigênio, RDH e RDO, respectivamente. Mais informações sobre a janela do eletrodo será explicado no item Resultados, mais especificamente na figura 12.

3.6 TESTE DE SOLUBILIDADE

Mesmo havendo várias razões para a taxa de reação depender do pH, a mais importante é a mudança nas propriedades dos substratos orgânicos a serem degradados. Este efeito é notado para alguns compostos orgânicos, enquanto que para outros não. Por isso realizou-se o teste de solubilidade nas concentrações de 0,25, 0,50, 0,75 e 1,0 mol de Carbofurano diluído nos meios ácido, neutro e básico. E conseguiu-se verificar que, em meio ácido, a mistura tendia para a formação de matéria coloidal, como pode ser observado na figura 7.



Figura 7: Teste de solubilidade

Fonte: Arquivo pessoal.

O teste de solubilidade foi feito para que se pudesse identificar qual o melhor meio reacional para a realização das degradações, o qual foi determinado como sendo em meio básico.

3.7 DEGRADAÇÃO DO CARBOFURANO

Os experimentos foram realizados em escala de laboratório em uma célula eletroquímica com capacidade para 400 ml, sendo a solução vigorosamente agitada durante a eletrólise em uma temperatura de aproximadamente 15° C acoplada a um potenciostato. A superfície do eletrodo de diamante era de 4cm². Os compostos Na₂SO₄ e NaOH foram adicionados para ajustar o pH e melhorar a condutividade. Posteriormente a análise para a verificação da diminuição dos valores de Carbono Orgânico Total (TOC) será realizada sendo um indicativo da completa mineralização dos compostos orgânicos, e esta diminuição pode ser usada como um parâmetro da eficiência do processo de tratamento.



Figura 8: Célula eletroquímica acoplada ao potenciostato/galvanostato .

Fonte: Arquivo pessoal.

Assim seu monitoramento pode ser feito através de várias análises, conforme o objetivo, a necessidade e até mesmo a estrutura disponível.

3.8 CARBONO ORGÂNICO TOTAL – COT

Ou em inglês *total organic carbon* - TOC é definido como a soma de todos os carbonos ligados organicamente em espécies orgânicas dissolvidas e não dissolvidas. Este parâmetro fornece uma indicação quantitativa em relação à mineralização dos compostos orgânicos presentes, uma vez que indica o grau de degradabilidade de uma amostra. Para determiná-lo, as moléculas orgânicas são convertidas a CO_2 , uma forma molecular simples, que pode ser medida quantitativamente. Os métodos para analisar COT utilizam calor e oxigênio, irradiação ultravioleta, oxidação química em fase líquida ou combinações desses métodos. Inicialmente determina-se o Carbono Total (CT) da amostra após a injeção em um forno a $680\text{ }^\circ\text{C}$ contendo um catalisador. O CO_2 liberado na combustão é quantificado por absorção em infravermelho não

dispersivo. Em seguida quantifica-se o conteúdo de Carbono Inorgânico (CI), proveniente de carbonatos e bicarbonatos, acidificando-se a amostra. O CO_2 liberado é medido da mesma forma que o CT. O COT da amostra é calculado por diferença entre o conteúdo de CT e CI.

O aparelho utilizado para a análise, forneceu a possibilidade de se realizar uma outra rota para a análise do COT, denominada de Carbono Orgânico Não Purgável (CONP ou, em inglês *Non-Purgeable Organic Carbon*, NPOC). Nesta análise a amostra é acidificada com HCl, e posteriormente ela é purgada com nitrogênio gasoso. O CO_2 formado na reação entre o Carbono inorgânico e o ácido é liberado. O restante da amostra, contendo apenas carbono orgânico, é encaminhado ao forno para ser queimado e gerar CO_2 . Quantifica-se este CO_2 formado através de cálculos estequiométricos da reação, e obtemos a quantidade de Carbono Orgânico presente na amostra.



Figura 9: Analisador de Carbono Orgânico Total - modelo Shimadzu TOC-V

Fonte: Arquivo pessoal.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente trabalho foi desenvolvido no LABEMAC, localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais na área de Eletroquímica.

É importante ressaltar que a utilização dos eletrodos de diamante dopados com boro ilustra uma nova alternativa não só para o desenvolvimento dos Processos Oxidativos Avançados, mas também para a avaliação desta tecnologia no tratamento de efluentes contaminados com compostos orgânicos. O método, assim como qualquer outro possui suas vantagens e desvantagens. Como desvantagem é importante levar em consideração o fato de possíveis reações colaterais que podem ocorrer nos POA's. É possível, devido à altíssima reatividade de radicais $\bullet\text{OH}$, que alguns deles podem produzir compostos indesejáveis altamente tóxicos, tais como compostos orgânicos clorados, a oxidação de aminas a nitrato e a oxidação de cloreto a clorato e perclorato. Outra desvantagem é o cuidado a ser tomado quanto ao transporte de massa dentro do processo. Os métodos para reverter estas desvantagens serão explicados mais adiante. Contudo, ambientalmente são grandes as vantagens do processo eletroquímico de oxidação utilizado para o tratamento de efluentes contaminados.

O eletrodo de diamante utilizado nas degradações foi obtido por um tempo de deposição de sete horas, e a concentração da substância dopante era de 30.000 ppm. As imagens MEV são importantes por ajudar na identificação de uma possível delaminação gerada pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre o substrato e o filme. Pode-se verificar que não houve delaminação do filme durante o processo de produção do eletrodo, conforme mostrado na figura 10.

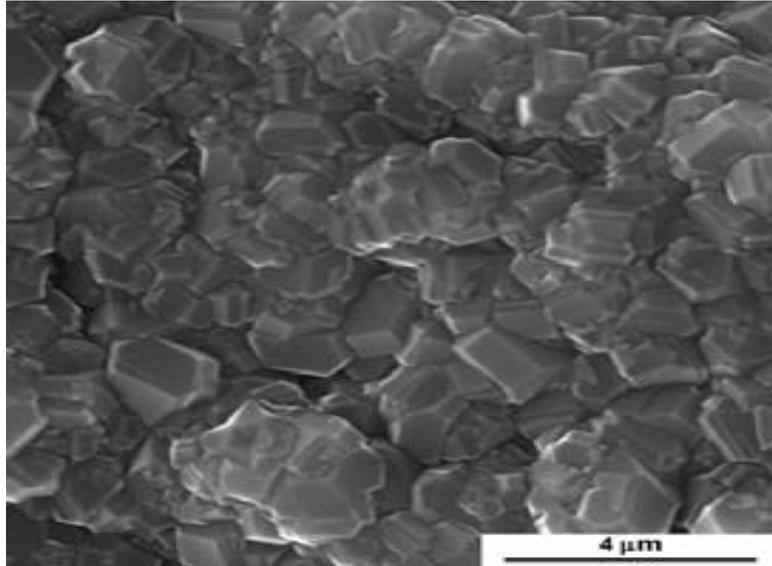


Figura 10: MEV do filme de diamante dopado com boro.

Fonte: Dados da pesquisa.

Na figura 11, o espectro de espalhamento Raman, para filmes DDB, mostrou a presença da linha característica do diamante em 1328 cm^{-1} . Foi observado também o surgimento de uma banda em 1200 cm^{-1} que no caso de filmes de diamante dopado com boro, é atribuída à desordem induzida na estrutura do diamante devido à incorporação do boro. Além das bandas já citadas, foi observado o aparecimento de uma banda em torno de 500 cm^{-1} , esta banda pode ser atribuída aos modos de vibração de pares de boro, o que pode causar alguma distorção na rede do diamante [13].

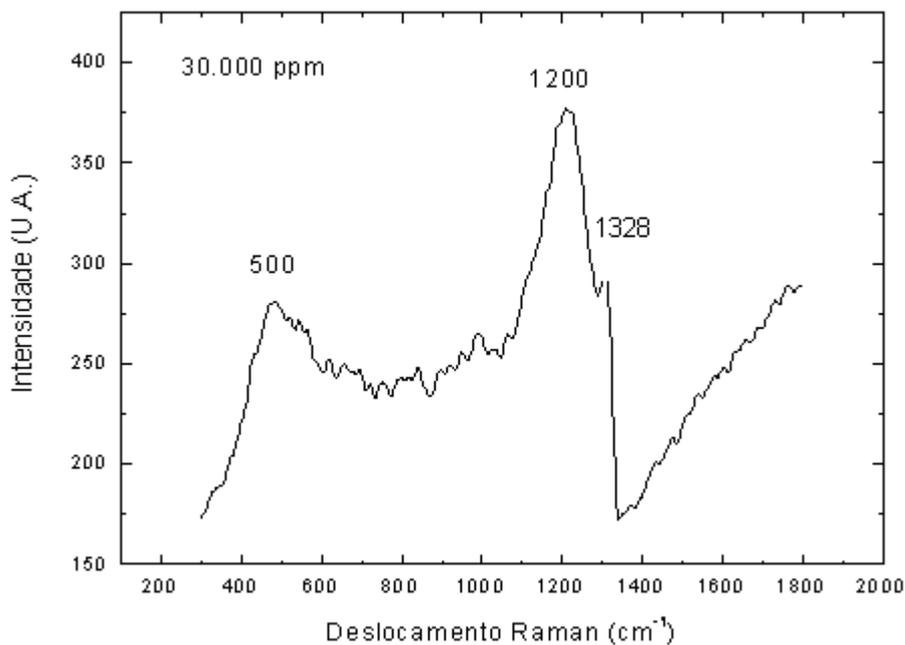


Figura 11: Espectro Raman do filme de diamante dopado com boro sobre substrato de Titânio com dopagem 30.000 ppm.

Fonte: Dados da pesquisa.

Após a produção e caracterização do eletrodo Ti/DDB, montou-se uma célula eletroquímica com três eletrodos, sendo eles: o contra-eletrodo de platina, o eletrodo de referência de Ag/AgCl e o eletrodo de trabalho de Ti/DDB. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados com o auxílio de um potenciostato/galvanostato PGSTAT-302N (AUTOLAB) com módulo de alta corrente (BSTR-10A).

Inicialmente realizou-se uma potenciometria galvanostática utilizando a técnica de voltametria cíclica com aplicação de potencial que variou de -2 à 3 V vs Ag/AgCl em velocidade de 50mV/s.. Após a realização das voltametrias pode-se identificar as regiões em que se encontram no processo as reações de redução e oxidação da água.

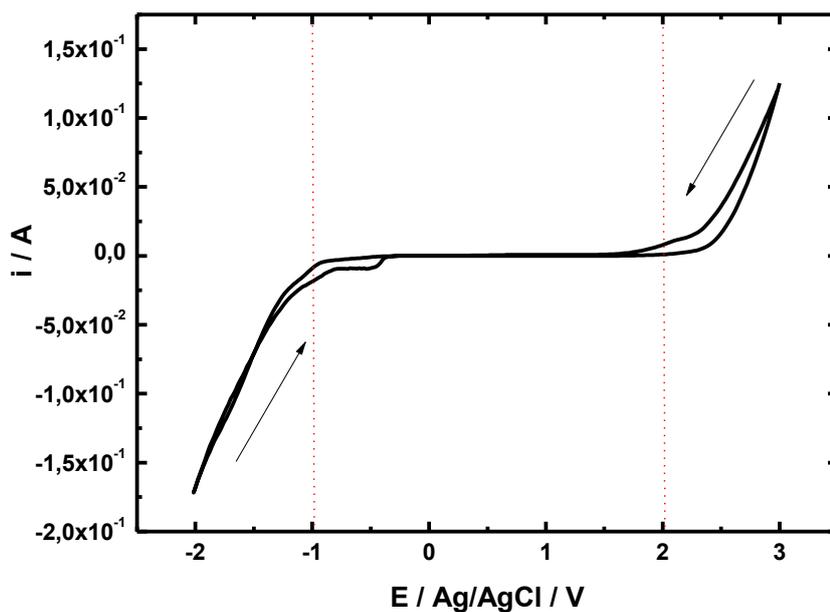


Figura 12: Gráfico representando a janela de potencial do eletrodo DDB.

Fonte: Dados da pesquisa.

Entre as linhas pontilhadas pode-se observar a região em que o consumo energético será utilizado para degradar o composto estudado. A região à esquerda da linha pontilhada vermelha corresponde à região em que se tem o desprendimento do hidrogênio gasoso da água, e a região à direita da segunda linha vermelha está a região altamente energética em que se têm o desprendimento de oxigênio gasoso da água. Uma vez determinado o intervalo de potenciais em que ocorrem as reações de RDO e RDH de interesse.

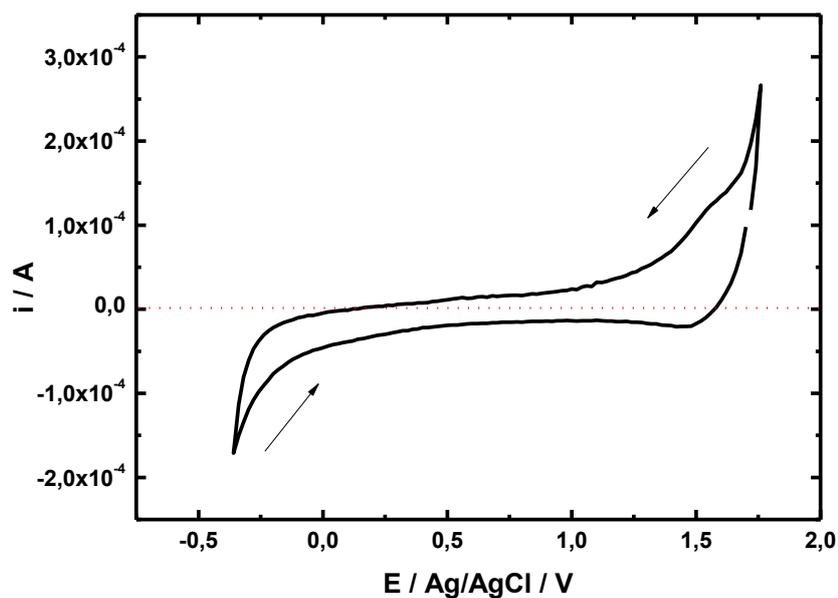


Figura 13: Janela útil de trabalho.

Fonte: Dados da pesquisa.

Após a identificação da melhor condição de trabalho, realizou-se a técnica eletroquímica denominada de Cronoamperometria para fazer as degradações. O volume da solução aquosa tratada foi de 400 mL de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ + NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ durante 60 minutos e temperatura de 15°C . Utilizou-se um agitador no intuito de minimizar o erro causado pela limitação da transferência de massa das substâncias orgânicas em solução e a superfície do eletrodo, o que gera uma redução da eficiência de corrente.

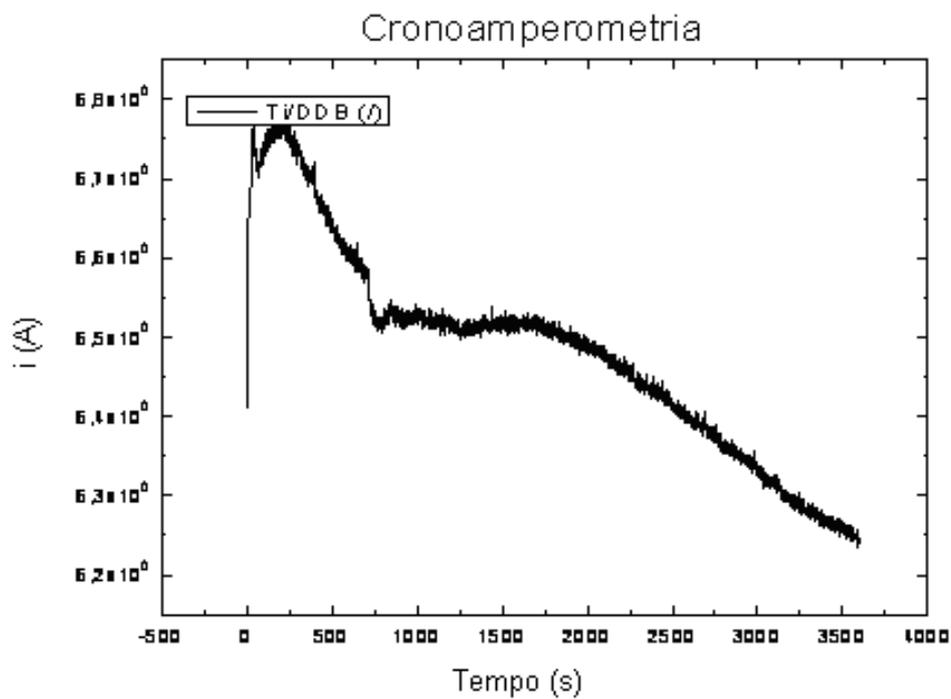


Figura 14: Cronoamperimetria realizada em célula eletroquímica (do tipo copo) com três eletrodos: cátodo de platina, ânodo de Ti/DDB com área de eletrodo de 4,0 cm² e eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução de 0,10 mol L⁻¹ de Na₂SO₄ e NaOH, ambos com concentrações de 0,1 mol L⁻¹ em temperatura controlada de 15 °C.

Fonte: Dados da degradação.

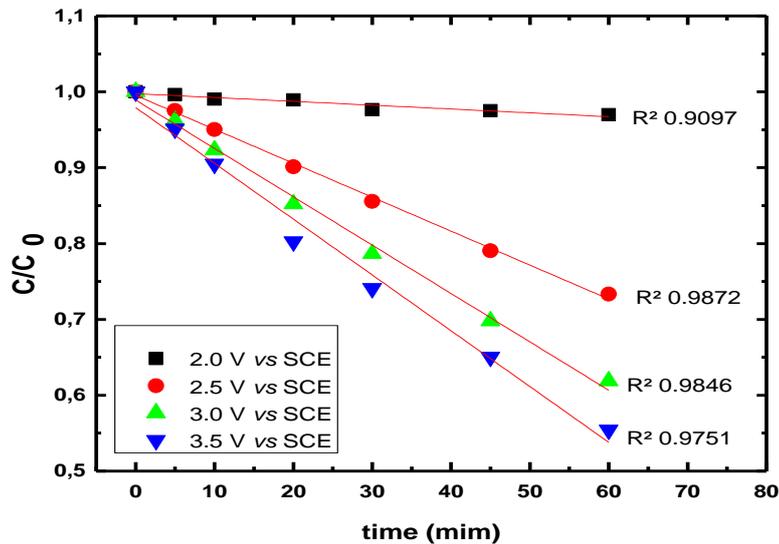


Figura 15: Eletrólise do Carbofurano mantendo-se potencial de $2,0 \text{ V} \leq E \leq 3,5 \text{ V}$ em solução eletrolítica de K_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com agitação mecânica por 60 minutos em uma temperatura constante de 293 K.

Fonte: Arquivo Pessoal

Depois de degradada a solução foi acondicionada em vidro âmbar e mantido sob refrigeração até a análise de carbono orgânico total. A solução inicial analisada pelo método de NPOC, indicava que a amostra continha 29,43 mg/L de carbono orgânico, e após 1 hora de degradação aplicando-se potencial de 3,5 V, analisou-se a solução final e foi detectado que a solução continha apenas 0,288 mg/L de carbono orgânico.

5 CONCLUSÃO

O uso da técnica de voltametria cíclica de varredura permitiu que fosse verificada a relação entre o potencial e a corrente para a formação das espécies oxidantes e redutoras presentes na solução.

O uso do eletrodo Ti/DDB para a degradação dos agrotóxicos se mostrou viável, para serem empregados em tratamento de efluentes contaminados com agrotóxicos, sendo necessário alguns estudos para se determinar as melhores condições para esse processo.

Os eletrodos Ti/DDB são materiais promissores no tratamento eletroquímico de poluentes. Além disso, estudos dentro do grupo mostraram que a área eletroativa é de aproximadamente 2,5 vezes maior que a área geométrica, fato que pode ser atribuída a superfície rugosa do eletrodo. Portanto todos os parâmetros analíticos são ferramentas fundamentais para avaliar a eficiência dos processos oxidativos avançados eletroquímicos à serem estudados, onde futuramente serão consideradas as diferentes densidades de corrente aplicada nos eletrodos de Ti/DDB, e onde também serão avaliados os comportamentos das diferentes dopagens de boro no diamante.

Os resultados da degradação condizem com os resultados de degradações de outros compostos encontrados em literatura podendo-se concluir que o objetivo proposto foi alcançado com sucesso.

Desta forma, pode-se afirmar que, atualmente, a degradação heterogênea está sendo estudada como um método promissor para o tratamento eletroquímico de efluentes contaminados com matérias orgânicas.

Também é importante mencionar, que o eletrodo demonstrou estabilidade na presença de grandes quantidades de radicais hidroxilas, além de ser estável também durante a inversão de polaridade utilizada para remoção de substâncias da superfície eletródica.

De acordo com a literatura, esta inversão permite reações catódicas impossíveis com a utilização de outros substratos devido à alta sobretensão exigida para a produção de hidrogênio [14]. De acordo com o trabalho "Anodic oxidation with doped diamond Electrodes: a new advanced oxidation process", os eletrodos de diamante utilizados como catodos são capazes de eliminar

nitratos e nitritos presentes em solução por redução eletroquímica, sendo interessante a utilização de ânodos e cátodos de diamante em tratamento eletroquímico de efluentes [14].

O resultado do presente trabalho foi obtido com tanto êxito que, para dar continuidade ao trabalho, serão realizados futuramente estudos visando elucidar e quantificar os compostos orgânicos clorados que se formam na reação, e também será investigado a reação de formação de nitritos. Além de um estudo detalhado da caracterização e comportamento da superfície do eletrodo antes das degradações, durante as degradações e depois das degradações.

6 REFERÊNCIAS

1. BEATI, André A.G.F. **ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS EMPREGADOS NA CULTURA DE ARROZ VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA) COM A IDENTIFICAÇÃO DOS INTERMEDIÁRIOS DE DEGRADAÇÃO.** Universidade de São Carlos, 2010.
2. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/culturas/arroz>>
Acesso em : 07/06/2011 às 09:36hs.
3. Disponível em: <<http://www.agricultura.gov.br/vegetal/agrotóxicos>>
Acesso em : 07/06/2011 às 09:24hs.
4. OLIVEIRA, S.S., LEAL, A.N.P.R.; **A CONVENÇÃO DE ESTOCOLMO SOBRE POLUENTES ORGÂNICOS PERSISTENTES E SUA IMPLEMENTAÇÃO NO BRASIL.** Salvador : IX Latin American Symposium on environmental and sanitary analytical chemistry, 2011.
5. Disponível em:
<http://www.acpo.org.br/campanhas/pops/convencao_vigor.htm>
Acesso em : 27/04/2011, às 10:23hs.
6. Disponível em:
<http://www.agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons!/ap_produto_form_detalhe_cons?p_id_produto_formulado_tecnico=5252&p_tipo_janela=NEW>
Acesso em : 05/06/2011 às 14:07hs.
7. **500 perguntas e 500 respostas.** Disponível em:
<<http://www.sct.embrapa.br/500p500r/Resposta.asp?CodigoProduto=00069180&CodigoCapitulo=114&CodigoTopico=&CodigoPR=4593>>
Acesso em : 06/06/2011 às 21:18hs.

8. SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Agricultura e Abastecimento. Coordenadoria de Assistência Técnica Integral. Instituto de Economia Agrícola. **LEVANTAMENTO CENSITÁRIO DE UNIDADES DE PRODUÇÃO AGRÍCOLA DO ESTADO DE SÃO PAULO - LUPA 2007/2008.** São Paulo: SAA/CATI/IEA, 2008. Disponível em: <<http://www.cati.sp.gov.br/projetolupa>>. Acesso em: 01/06/2011.
9. DA SILVA, C. L., et al. **PREVISÃO AMBIENTAL DA DISTRIBUIÇÃO DOS PESTICIDAS APLICADOS NA CULTURA DO ARROZ,** Curitiba, 2007.
10. JARDIM, W.F.; Canela, M.C.; **CADERNO TEMÁTICO 1 : FUNDAMENTOS DA OXIDAÇÃO QUÍMICA NO TRATAMENTO DE EFLUENTES E REMEDIAÇÃO DOS SOLOS.** Campinas: 2004.
11. TEIXEIRA, C.P.A.B., Jardim, W.F. **CADERNO TEMÁTICO 3: PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS . CONCEITOS TEÓRICOS.** Campinas: 2004.
12. SOUZA, F. A., **FILMES DE DIAMANTE NANOCRISTALINOS DOPADOS COM BORO E NITROGÊNIO PARA APLICAÇÕES EM SENSORES ELETROQUÍMICOS.** 2009.32f. Relatório (Iniciação Científica). Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2009.
13. MIGLIORINI, F. L., **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADOS COM BORO CRESCIDOS SOBRE TITÂNIO, APLICADOS NA DEGRADAÇÃO DE CORANTE TÊXTIL.** 2011.123f. Dissertação de Mestrado. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.
14. KRAFT Alexander, Stadelmann M., Blaschke M.; **ANODIC OXIDATION WITH DOPED DIAMOND ELECTRODES: A NEW ADVANCED OXIDATION PROCESS.** Journal of Hazardous Materials B103 (2003) 247–261.

15. Disponível em:
<<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/> >>>> Acesso em:
08/06/2011 às 15:53hs.

16. Disponível em:
<<http://cnpaf.embrapa.br/arroz/pragasedoenças/index.htm>>
Acesso em : 27/04/2011 às 10:56hs.

17. Disponível em:
<http://www.inpev.org.br/destino_embalagens/unidades_recebimento/unidades_recebimento.asp>
Acesso em: 03/05/2011 às 10:56hs.

18. Disponível em: <<http://agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fohgb6co02wyiv8065610dc21s9ti.html>>
Acesso em : 23/05/2011 às 09:11hs.

19. SAMPAIO, José. **AGRICULTURA NO VALE: IMPORTÂNCIA DA BIODIVERSIDADE**. São José dos Campos: Jornal Vale Paraibano, 2007. Disponível em :
<<http://jornal.valeparaibano.com.br/2007/06/22/pag02/artigao.html>> Acesso em :27/04/2011.

20. COMNINELLIS, Ch.; in **ENVIRONMENTAL ORIENTED ELECTROCHEMISTRY**; C.A.C. Sequeira (Ed.), Elsevier, Amsterdam, 77-101, 1994.

21. RAJESHWAR, K.; Ibanez, J.; **Environmental Electrochemistry – FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS IN POLLUTION ABATEMENT**; Academic Press Inc., USA, 1997