

UTILIZAÇÃO DE ELETRODOS DE DIAMANTES NO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE ORGANICOS

RELATÓRIO DO PROJETO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA
PIBIC/CNPq/INPE

Luiz Carlos Rosa (**UNIVAP, Bolsista PIBIC/CNPq**)
E-mail: *luizcarlosrosa0@gmail.com*

Antônio Fernando Beloto (**LAS/INPE, Orientador**)
E-mail: *beloto@las.inpe.br*

JULHO DE 2015

Sumario

| | |
|---|----|
| 1.0 – Introdução | 2 |
| 2.0 - Resumo | 2 |
| 3.0 – Descrição físico-químico do Carbofurano | 3 |
| 4.0 – Produção do eletrodo por HPCVD | 4 |
| 5.0 - Reator eletroquímico de fluxo ascendente | 4 |
| 6.0 - Espectrofotometria de absorção na região UV/Vis | 6 |
| 7.0 - Parte experimental | 6 |
| 7.1 - Método de validação do carbofurano | 6 |
| 7.2 - Metodologia analítica para validação do carbofurano | 8 |
| 8.0 - Parte experimental da degradação do carbofurano | 10 |
| 8.1 – Solução do carbofurano dissolvido em K_2SO_4 | 10 |
| 8.2 – Solução do carbofurano dissolvido em NaOH | 13 |
| 8.3 – Solução do carbofurano com variação do pHs | 14 |
| 9.0 – Conclusão | 19 |
| 10.0 – Bibliografia | 20 |

1.0–Introdução

Os agrotóxicos são moléculas sintetizadas para afetar determinadas reações bioquímicas em insetos, microrganismos, animais e plantas que se quer controlar ou eliminar, mas determinados processos bioquímicos são comum a todos os seres vivos e, assim, o efeito pode então atingir não só o organismo que se espera controlar, como também outros seres do ambiente. A introdução de agrotóxicos no ambiente agrícola pode provocar perturbações ou impactos, podendo exercer uma seleção nos organismos e alterar a dinâmica bioquímica natural, tendo como consequência, mudanças na função do ecossistema.

Alguns agrotóxicos dissipam-se rapidamente no solo. Esse processo é denominado mineralização e resulta da transformação do produto em composto mais simples, como H₂O, CO₂ e NH₃. Embora parte desse processo seja ocasionada por reações químicas, como a hidrólise e a fotólise, o catabolismo microbológico e o metabolismo são, geralmente, os principais meios de mineralização. Os microrganismos do solo utilizam o agrotóxico como fonte de carbono e outros nutrientes. Alguns produtos químicos, como o herbicida 2,4-D, são rapidamente decompostos no solo, enquanto outros não são atacados tão facilmente, como é o caso do 2,4,5-T. Algumas moléculas são moderadamente persistentes e seus resíduos podem permanecer no solo durante um ano inteiro, outras podem persistir por mais tempo [1].

2.0 - Resumo

Este trabalho tem como objetivo a continuidade ao projeto de iniciação científica iniciado em 2013. O projeto teve como meta a obtenção de filmes de diamantes dopados com boro (Ti/DDB), numa superfície de titânio, crescidos num reator HF-CVD (Hot filament Chemical Vapor Deposition).. Esses filmes serão usados como eletrodos no reator eletroquímico de fluxo na degradação de compostos orgânicos. Este processo de degradação de compostos orgânicos é conhecido como POA (processo oxidativo avançado) tem

como finalidade a geração de radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) que promovem a degradação de poluentes devido a sua caracterização de agente oxidante. No projeto atual será realizado um estudo da degradação do pesticida carbofurano em diferentes concentrações e de diferentes solventes.

3.0 – Descrição físico-químico do Carbofurano

O Carbofurano é um agrotóxico muito usado na agricultura brasileira no controle de pragas. Sua aplicação é feita diretamente no solo em culturas de algodão, amendoim, arroz, banana, café entre outras etambém na aplicação em sementes como no caso do algodão, arroz, feijão, milho e trigo. É comercializado com a marca de FURADAN e no Ministério da Agricultura é registrado como;

Classe inseticida -sistêmico do grupo Metilcarbamato de Benzofuranilda.

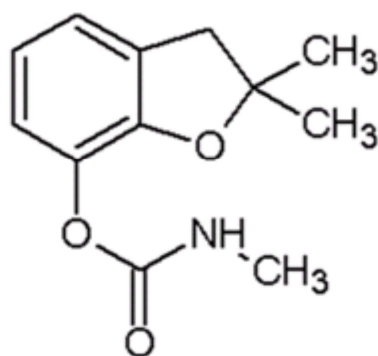
Tipo de formação -suspensão concentrada

Formula molecular – $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_3$

Composição – 2,3 dihidro – 2,2 dimetilbenzofuran7ylmetilcarbamate

Classe -I

Formula estrutural –





Embalagem comercial do carbofurano

4.0 - Produção do eletrodo por HPCVD (High Pressure Chemical Vapor Deposition)

Os eletrodos de DDB/Ti foram produzidos através da técnica HFCVD usando uma mistura de gás metano (CH_4) e hidrogênio (H_2) na proporção de 99 % de H_2 e 1 % de CH_4 e o fluxo da solução dopante foi mantido em 35 sccm. Foram utilizados 5 filamentos de tungstênio com diâmetro de 85 μm , mantidos numa temperatura de 800 °C durante 16 horas com pressão de 40 Torr. A solução dopante foi de trimetilborato (CH_3)₃BO₃ dissolvido em metanol, com concentração de 20000 ppm de átomos de boro em relação aos átomos de carbono do metanol (B/C), adicionado à atmosfera do reator por meio de arraste com gás H_2 . Foram produzidas quatro eletrodos de 2,5 cm x 2,5 cm.

5.0 - Reator eletroquímico de fluxo ascendente

A figura 1 mostra o sistema de recirculação do reator eletroquímico montado em um suporte móvel, no qual foi instalado no LABEMAC. O sistema é constituído por uma bomba hidráulica, uma fonte de corrente/tensão (220V) – Instrutherm DC Power Supply FA-1030 acoplada

ao reator eletroquímico, um fluxímetro com controle de vazão de 50 a 300 litros por hora, um banho térmico com temperatura termostatazada que é mantida em 23 °C, um reservatório de PVC com capacidade volumétrica de aproximadamente 2,7 litros e conexões hidráulicas interligando todo o sistema que compõe o reator eletroquímico de fluxo ascendente.



Figura – 1 - Reator eletroquímico de fluxo

Na figura 1 mostra o reator eletroquímico com seus componentes e sentido do fluxo do eletrólito. O reator eletroquímico foi construído com placas de PVC, montadas na forma de um filtro-prensa. Como anodo foi utilizado quatro eletrodos de DDB/Ti (eletrodos de trabalho) e como catodo foram usados quatro eletrodos de aço inox 304 (contra eletrodos).

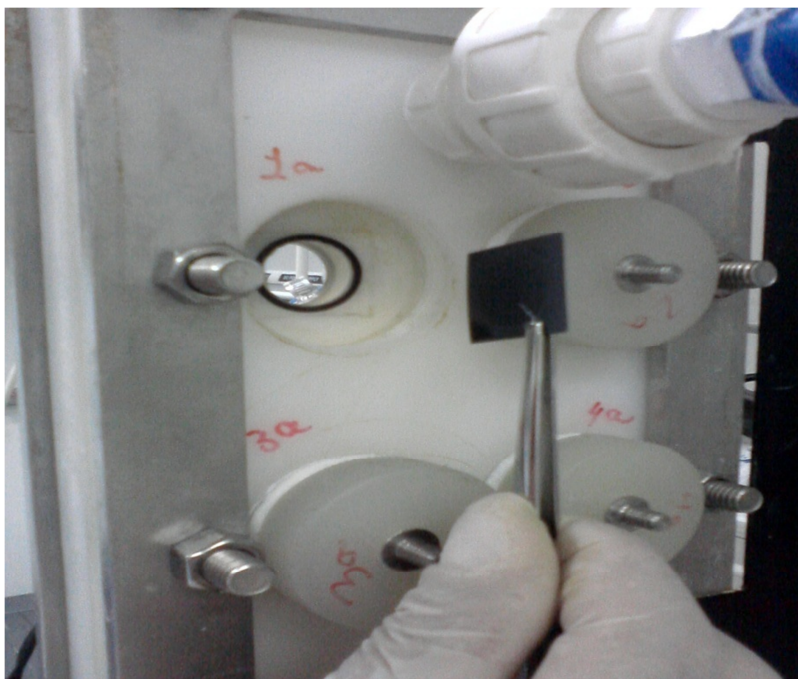


Figura 2- Detalhe do reator eletroquímico mostrando a colocação do eletrodo de DDB/Ti

6.0 - Espectrofotometria de absorção na região UV/Vis

O instrumento usado na espectroscopia UV/VISÍVEL é chamado de espectrofotômetro. O equipamento utilizado foi da marca Hitachi High-Tech modelo U-4100, contém duas lâmpadas, uma de tungstênio e outra de deutério, que possibilitam a realização das análises dentro de uma faixa de comprimento de onda do feixe entre 200 e 800 nanômetros. Para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. A luz UV e/ou visível em certo comprimento de onda (ou uma faixa de comprimento de Ondas) é passada pela amostra. O espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra.

7.0 - Parte experimental

7.1 - Método de validação do carbofurano

Numa solução de 0,1 M de H_2SO_4 o carbofurano foi dissolvido em concentrações que variou entre 50 ppm a 400 ppm com intervalos de 50 ppm cada.

Com auxílio de um espectrômetro foi realizadas as análises para obtenção dos picos de absorbância do pesticida e as curvas analíticas das concentrações. As análises foram realizadas a uma temperatura de $20^\circ C$ outra com a temperatura de $5^\circ C$, com objetivo de averiguar se em temperaturas diferentes os picos das curvas teria algumas alterações. Figura 03.

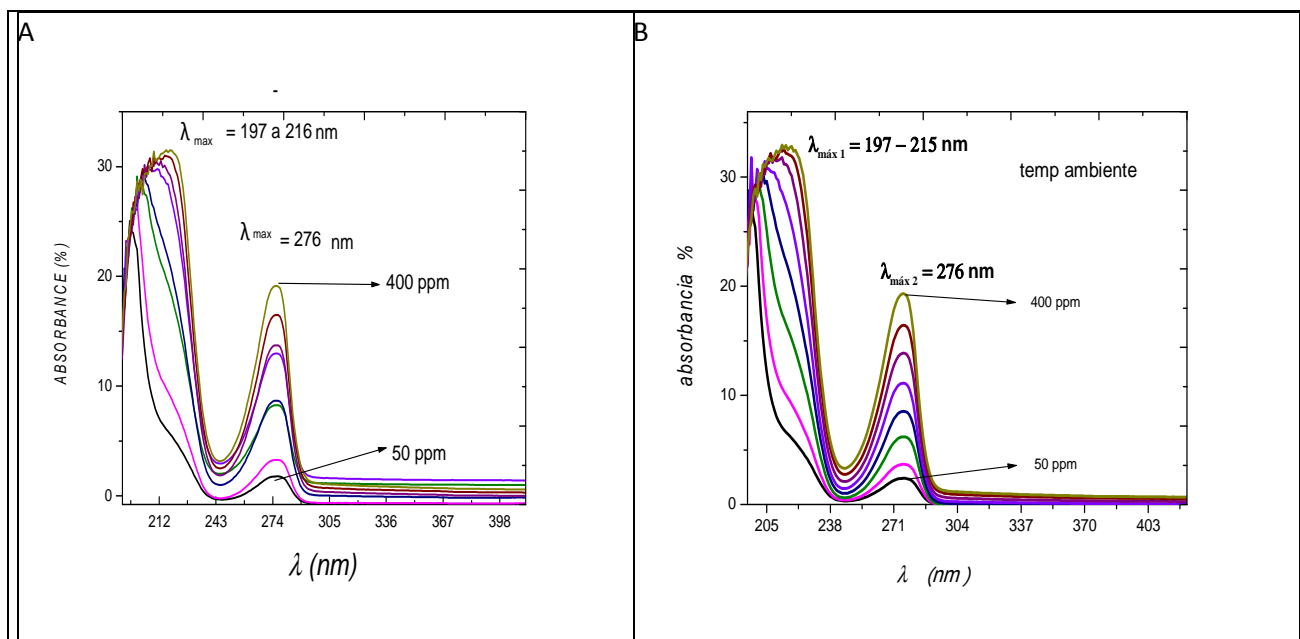


Figura 3 -Validação do carbofurano – 50 ppm até 400 ppm em H_2SO_4 – 0,1 M -
Figura 3-A temperatura de $5^\circ C$
Figura 3-B- temperatura de $20^\circ C$

As amostras foram analisadas em cubetas de quartzo de caminho óptico 1 cm contendo 3 ml de solução. Os espectros foram definidos com o comprimento de onda variando entre 190 a 800 nm e calibrado antes de cada análise, contendo somente o solvente (H_2SO_4 – 0,1 M). Os espectros das análises do carbofurano comercial apresentou duas bandas de absorção, característico dos dois grupos cromóforos da molécula. O comprimento de onda máximo da

primeira banda de absorção variou entre 190 e 215nm, correspondendo ao grupo do metilcarbamato e a segunda banda de absorção do grupo do dimetilbenzofurano, mostrou um comprimento de onda máximo em 276 nm em função da concentração da solução. Observa-se na figura B uma linearidade com o aumento da concentração com o aumento da intensidade das bandas de absorção. Na figura A nas concentrações de 150 ppm e 200 ppm a absorção foi bem próxima, o mesmo acontecendo nas concentrações de 250 ppm e 300 ppm. Na figura B houve uma linearidade com o aumento da concentração com a sua absorção. Para comprimento de onda na faixa entre 300 até 800 nm, o carbofurano comercial apresentou uma intensidade de absorção próxima à zero, comum em soluções claras

7.2 - Metodologia analítica para validação do carbofurano

A metodologia analítica para validação consiste em demonstrar que os resultados experimentais obtidos são diretamente proporcionais a concentração do analítico na amostra[2]. Esta técnica foi utilizada para validar o método de absorvância do pesticida. Como parâmetro de validação foi utilizado o método de linearidade através de curvas de calibração. De acordo com a Lei de Beer-Lambert a absorção é proporcional a concentração da substância em solução.

A linearidade de um método analítico pode ser definida como sendo a habilidade deste método em gerar resultados diretamente proporcionais a concentração do analítico em uma determinada faixa de concentração. Na prática, a linearidade é determinada através das chamadas curvas analíticas, que são gráficos de calibração que relacionam a resposta do equipamento em função das diferentes concentrações do analítico.

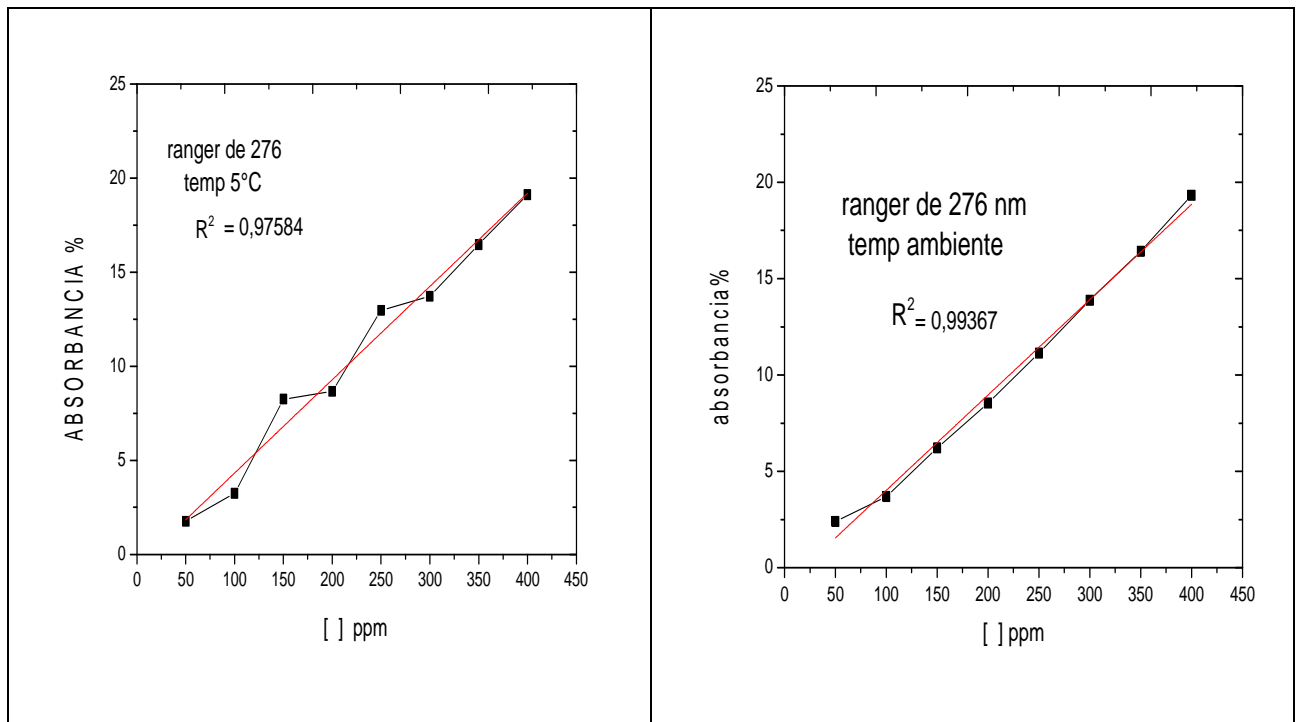


Figura4 – Curva de calibração do carbofurano comercial na faixa de comprimento de onda de 276 nm nas temperaturas de 5°C e temperatura ambiente.

Na figura 4 observa-se que em temperatura ambiente o carbofurano comercial apresentou uma linearidade na curva de calibração na faixa de comprimento de onda centrada em 276 nm, o coeficiente de correlação da curva de calibração foi de $R^2 = 0,99367$, bem próximo de 1 com inclinação diferente de zero, os valores de absorvância foi entre 2,40 % até 19,32 % em função da concentração do carbofurano comercial.

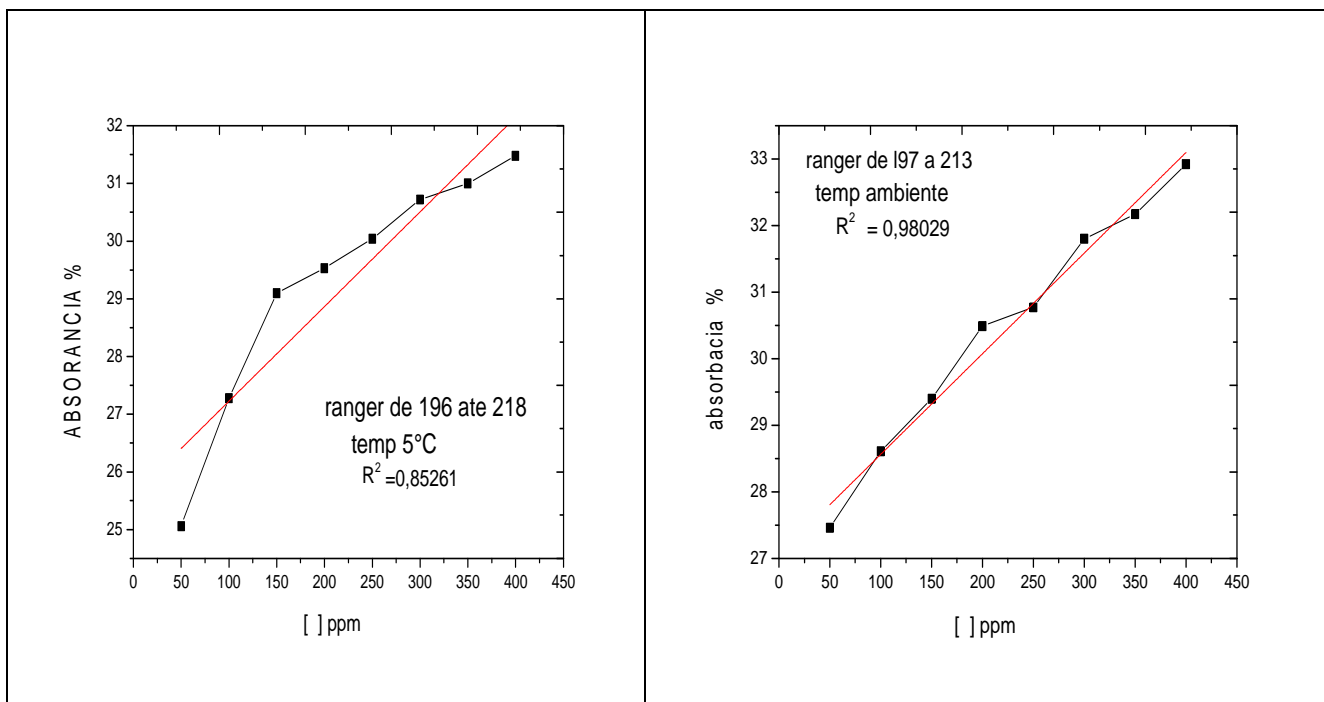


Figura 5 – curva de calibração do carbofurano comercial na faixa de 197 a 213 nm , nas temperatura de 5°C e temperatura ambiente.

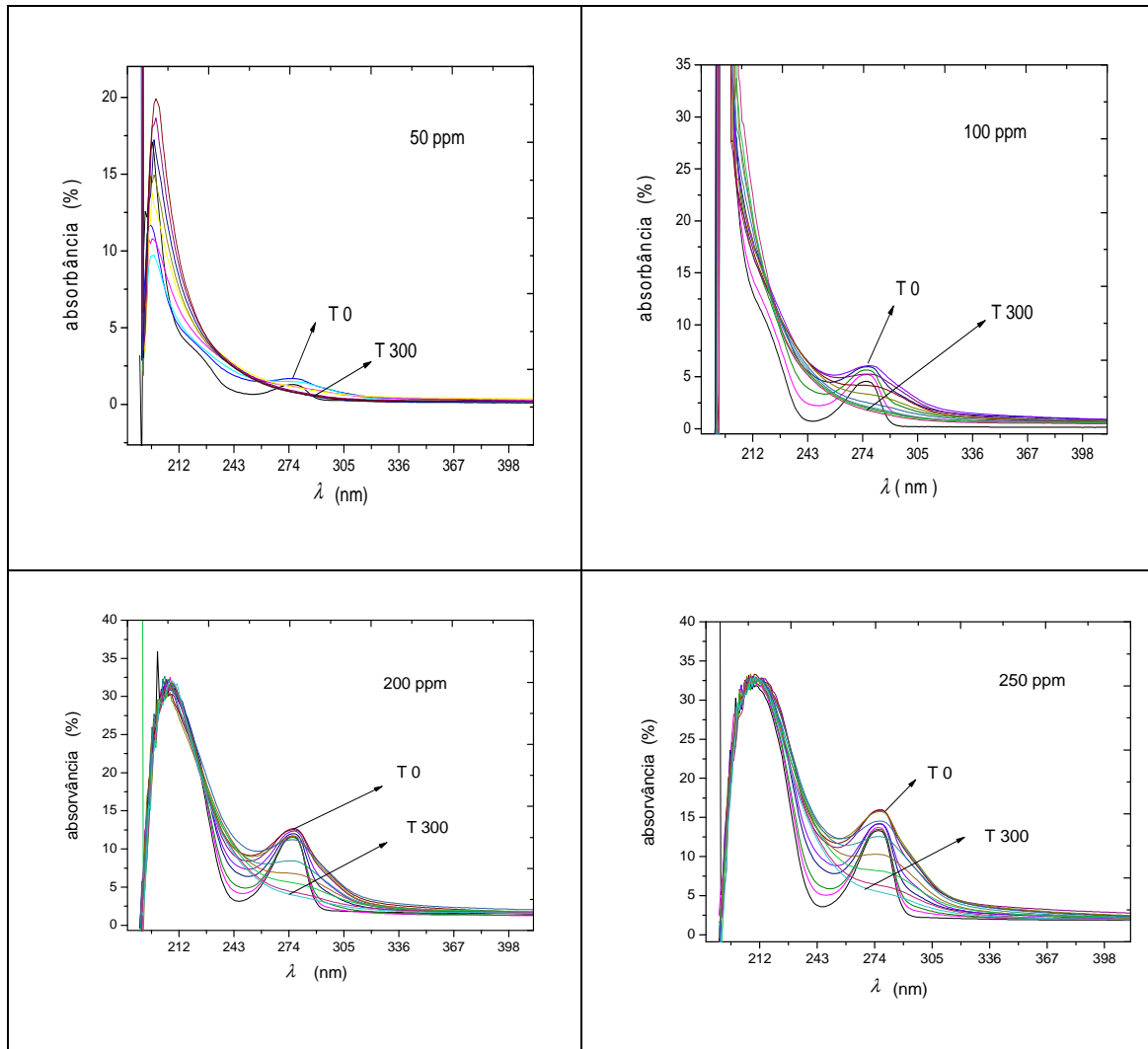
A figura 5 mostra o segundo pico de absorbância em função do comprimento de onda máximo entre 197 até 213 nm nas duas temperaturas, observa-se que na temperatura ambiente a linearidade da curva de calibração se aproximou de 1 ($R^2 = 0,98029$), os valores de absorbância foi entre 27,46 % até 32,92 %, em função da concentração do carbofurano comercial. Na temperatura de 5°C a absorbância apresentou uma variação e a sua linearidade ficou próximo a 1 (0,85261).

8.0 - Parte experimental da degradação do carbofurano

8.1 – Solução do carbofurano dissolvido em K_2SO_4

Foi preparado 6 (seis) soluções de K_2SO_4 de 0,1 M em diferentes concentrações de carbofurano comercial (50 ppm, 100ppm, 200 ppm, 250 ppm , 300 ppm e 400 ppm). As degradações foram realizadas com a duração 5 horas , a corrente aplicada foi de 200mA cm^{-2} , com fluxo de 300

L/h e temperatura foi controlada em 23 °C. Com auxílio de um espectrômetro as análises foram realizadas seguindo um padrão de tempo em minutos (T0, T10, T20, T40, T60, T80, T100, T120, T150, T180, T210, T240, T270 e T300). Sendo que T0 igual a zero minutos, T10 igual a 10 minutos e assim sucessivamente.



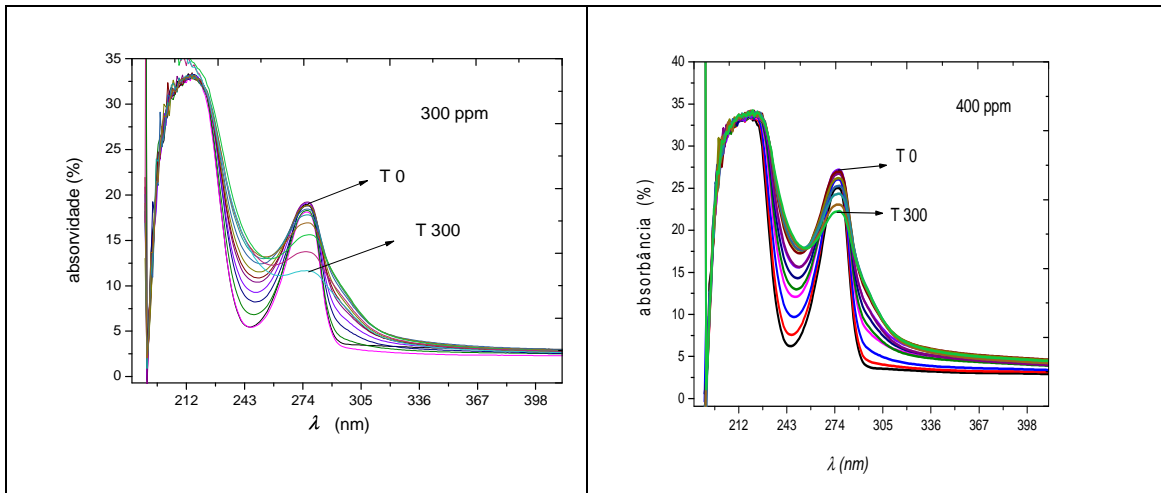


Figura6 - curvas das degradações do carbofurano comercial dissolvido em uma solução de 0,1 M de K_2SO nas concentrações de 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 250 ppm , 300 ppme 400 ppm.

Na figura 6 observa-se os dois picos característico do carbofurano comercial e a degradação ocorreu na faixa de comprimento de 276 nm e a concentração de 50 ppm teve 85 % de degradação e as concentrações de 100 ppm e 200 ppm obtiveram 60 % degradado e as concentrações de 250 ppm, 300 ppm e 400 ppm não chegaram a 30 % de degradação.

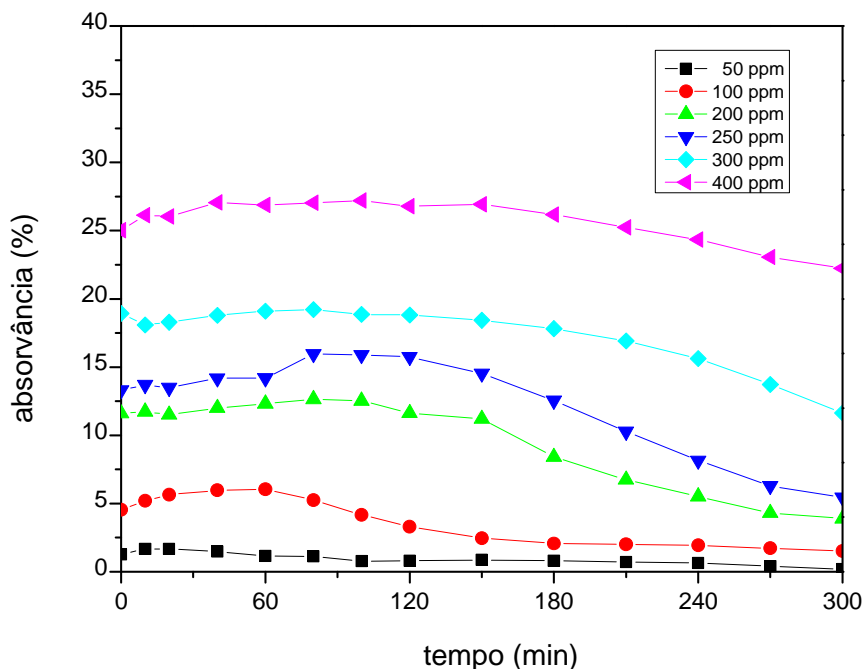


Figura 7 – curva do tempo de degradação com relação a concentração do carbofurano

8.2 – Solução do carbofurano dissolvido em NaOH

Nesta degradação foi utilizado uma solução de 0,1 M de NaOH com 400 ppm de carbofurano comercial, a duração da degradação foi de 5 horas, utilizando uma corrente de 200 mAcm^{-2} e com fluxo de 300 L/h e temperatura foi controlada em 23°C . As análises foram realizadas seguindo um padrão de tempo em minutos (T0, T10, T20, T40, T80, T100, T120, T150, T180, T210, T240, T270 e T300). Sendo que T0 igual a zero minutos, T10 igual a 10 minutos e assim sucessivamente.

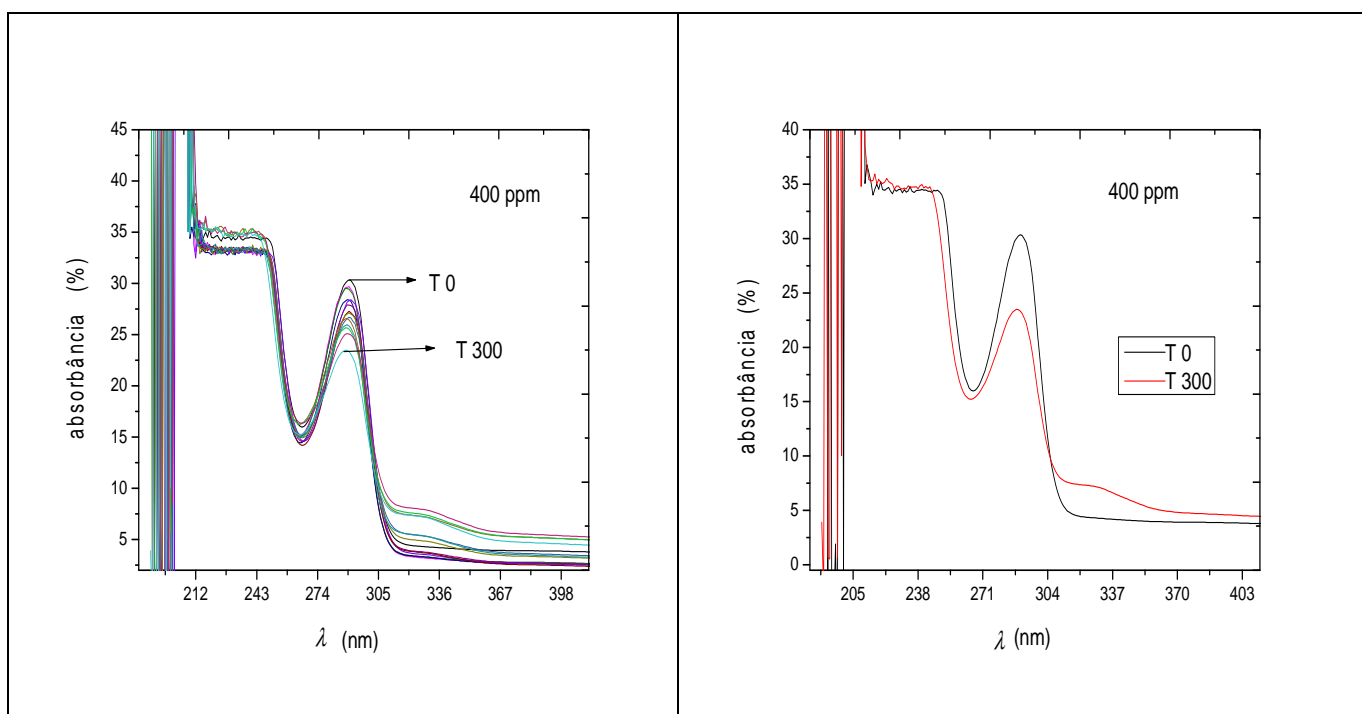


Figura8 - curva de calibração da degradação do carbofurano comercial dissolvido em NaOH – 0,1 M

Na figura 8 observa-se os dois picos característico do pesticida relativo aos grupos cromóforos, a degradação ocorreu no comprimento de onda de 276 nm e o resultado foi de 40 % do pesticida degradado.

8.3 – Solução do carbofurano com variação do pHs.

Para se obter uma solução ácida utilizou-se 0,1 M de H_2SO_4 diluído em uma solução de K_2SO_4 de 0,1 M chegando aos pHs 1.0, 3.0 e 5.0. No meio neutro (pH 6.5) utilizou-se uma solução 0,1 M de K_2SO_4 e no meio alcalino em uma solução de 0,1 M de K_2SO_4 foi adicionado uma solução de 0,1 M de NaOH obtendo os pH 9.0 e 11,5.

Para cada degradação foram preparados 2,7 litros de solução com concentração de 100 ppm de carbofurano comercial, o fluxo utilizado foi de 300 L/h, a corrente aplicada foi de 200mAcm^{-2} e com o tempo de cinco horas. A temperatura foi mantida em $23\text{ }^\circ\text{C}$. As análises foram realizadas seguindo um padrão de tempo em minutos (T0, T10, T20, T40, T80, T100, T120, T150, T180, T210, T240, T270 e T300). Sendo que T0 igual a zero minutos, T10 igual a 10 minutos e assim sucessivamente. As amostras foram analisadas em uma cubetade quartzo em um espectrômetro UV/Vis.

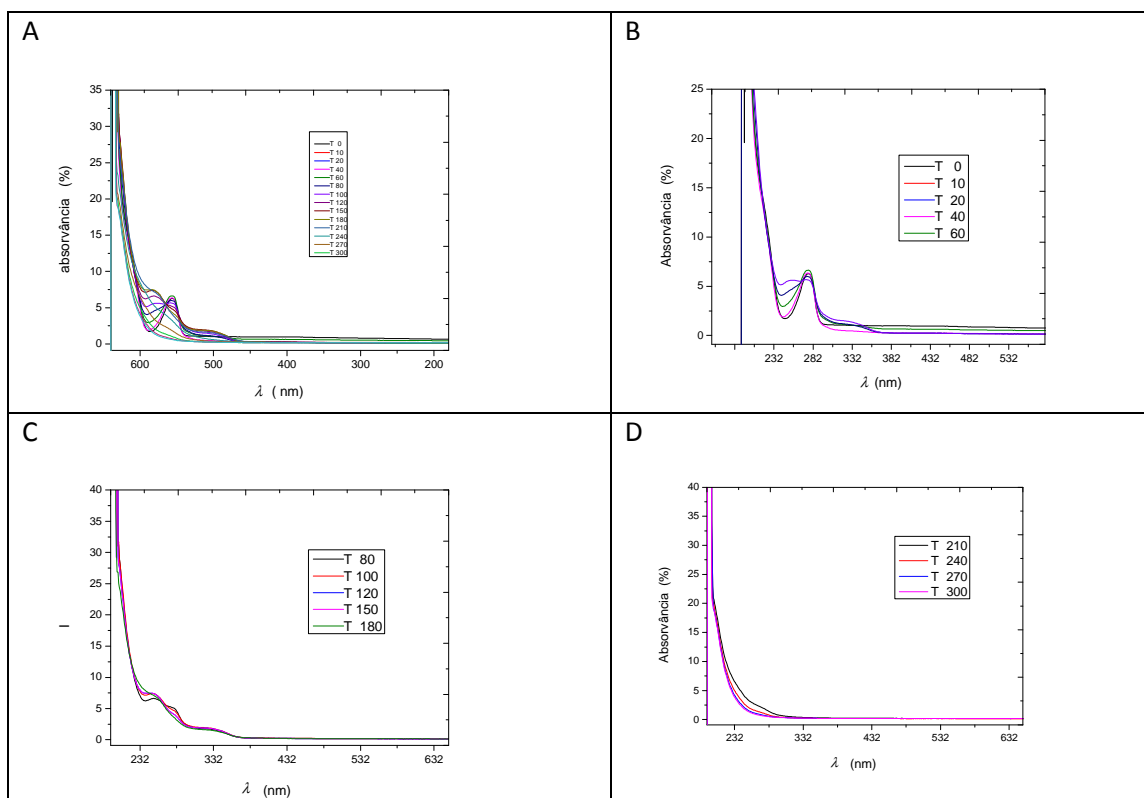


Figura 9 - Curvas da degradação do carbofurano comercial com solução de pH 1.0 e concentração de 100 ppm

A figura 9-A representatodas as curvas da degradação com tempo de T0 ate T300, na figura 9-B, é representado o intervalo de tempo de T0 a T 60. É possível observar o início da degradação com a quebra da ligação dos dois cromóforos mantendo ainda o anel furano, na figura 9-C no intervalo do tempo deT80 a T180 o anel furano já começa a degradar e na figura 9-D mostra a solução sem o anel furano.

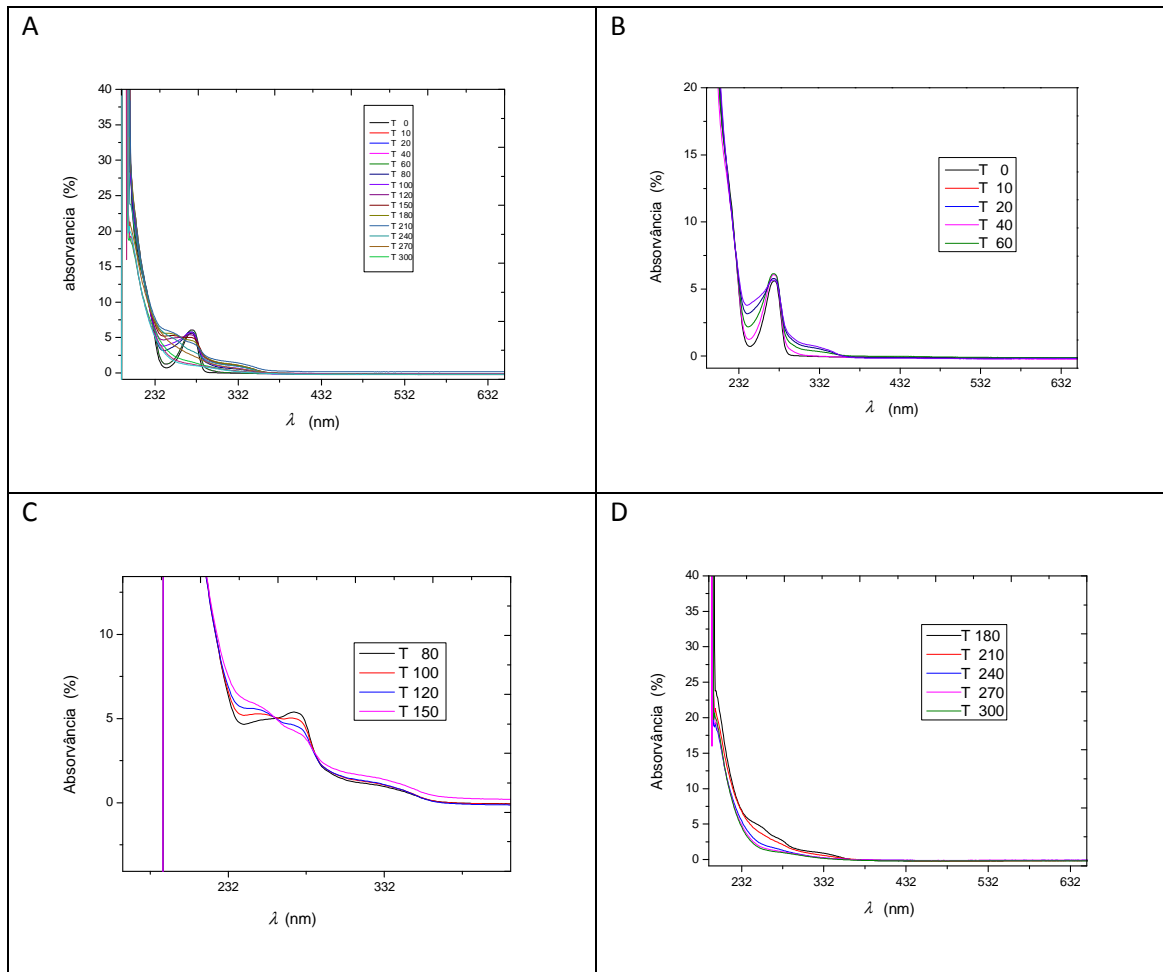


Figura 10 - Curvas da degradação do carbofurano comercial com solução de pH 3.0 , com concentração de 100 ppm

A representação da figura 10-A mostra todas as curvas da degradação no intervalo de tempo de T 0 a T 300, na figura 10-B mostra que a ligação dos dois cromóforos começa a se romper mas mantendo o anel furano, na figura 10-C o anel furano só começa a degradar a partir de T80 e o figura 10- D mostra que o anel furuno foi degradado

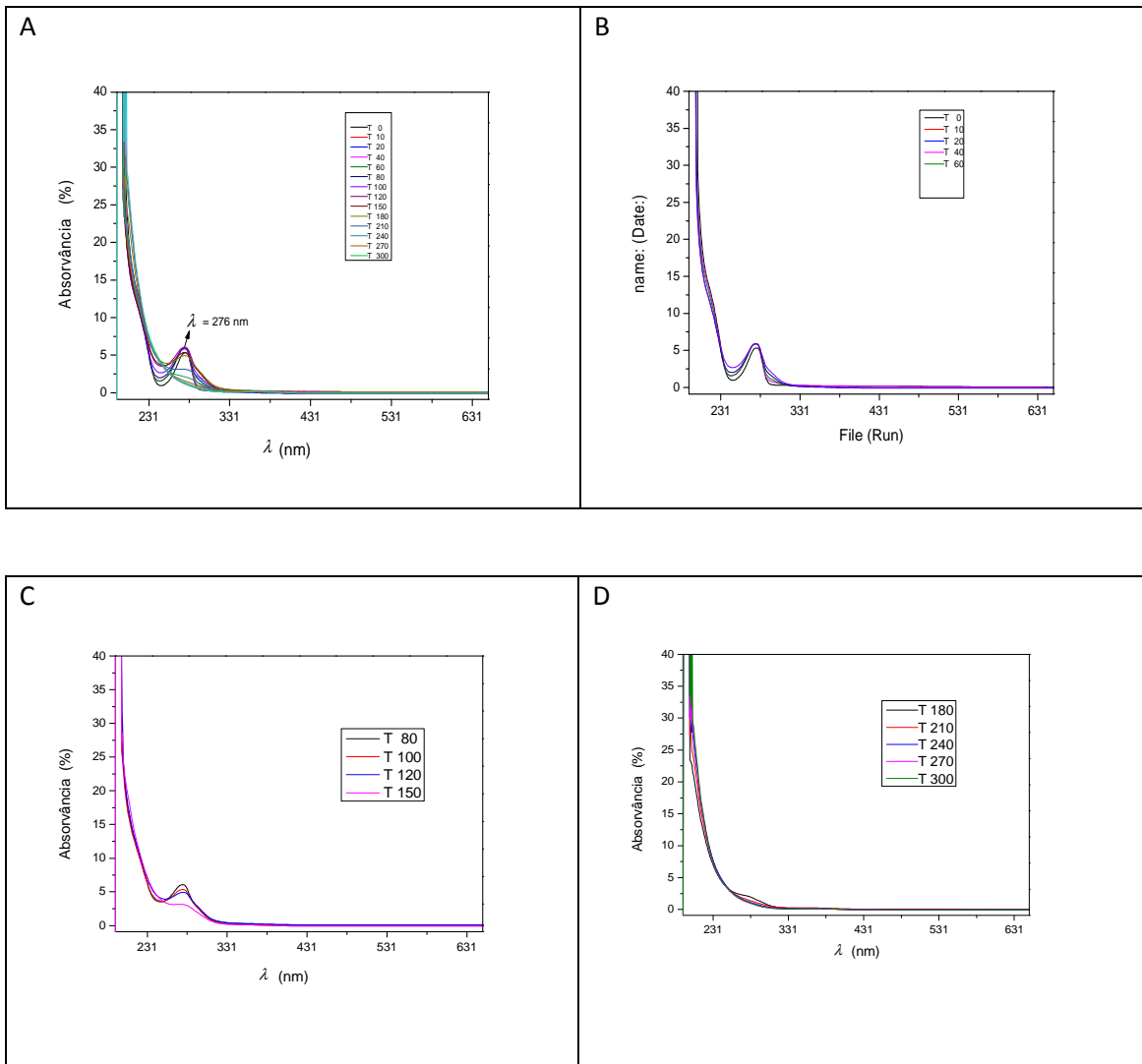


Figura 11 -Curvas da degradação do carbofurano comercial com solução de pH 5.0 , com concentração de 100 ppm

Na figura 11-A observa-se que as curvas de degradação do carbofurano, no intervalo de tempo T0 até T300, a degradação tem uma taxa de degradação bem lenta, a partir da alíquota T150 a degradação começa a ser acentuada, e na figura 11-D mostra o anel carbofurano todo degradado.

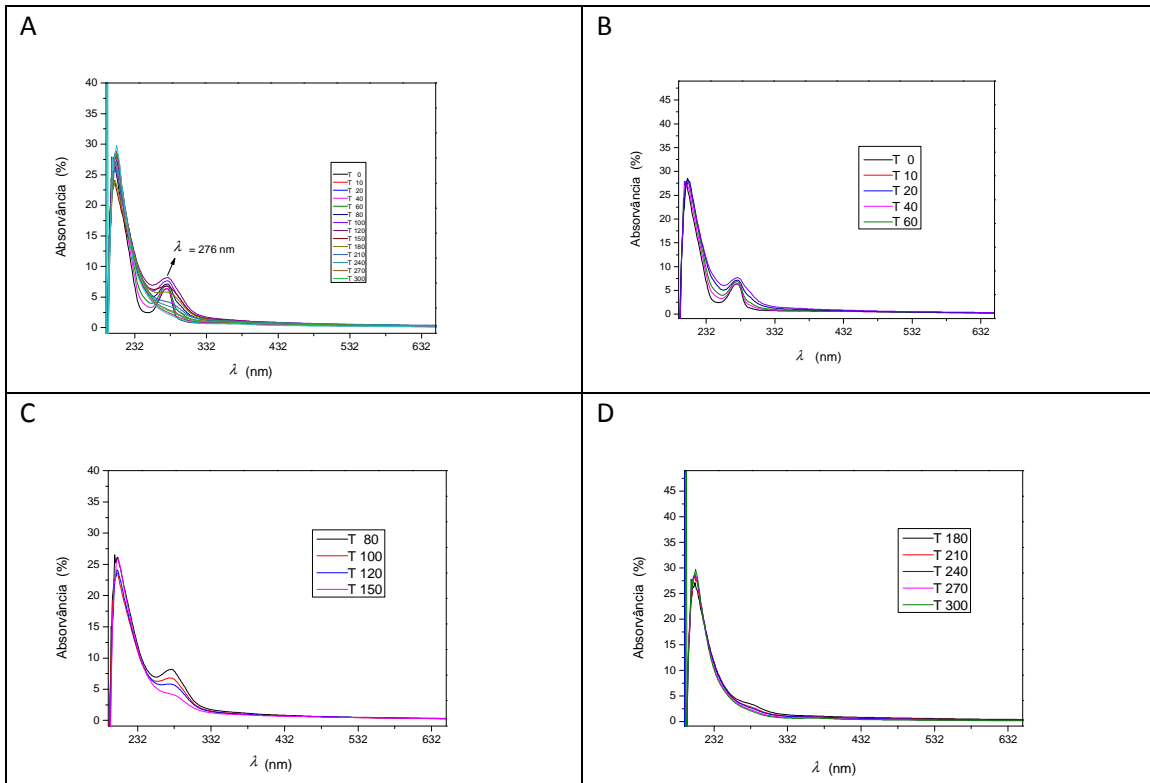
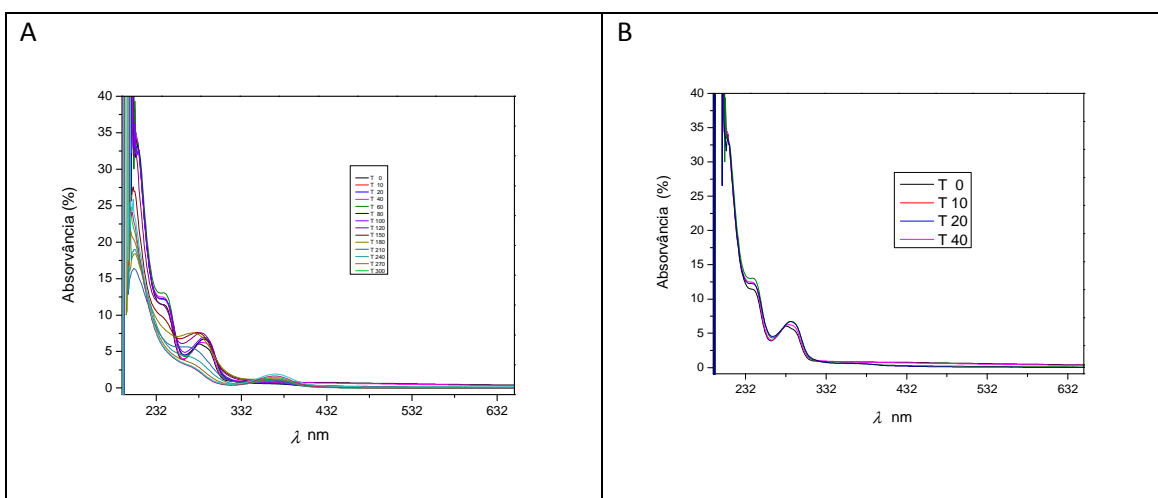


Figura 12 – Curvas de degradação do carbofurano comercial com solução de pH 6.5 de concentração de 100 ppm.

Na figura 12-D o que se observa é que a degradação do pesticida ocorre por completa tendo a mesma característica no meio ácido.



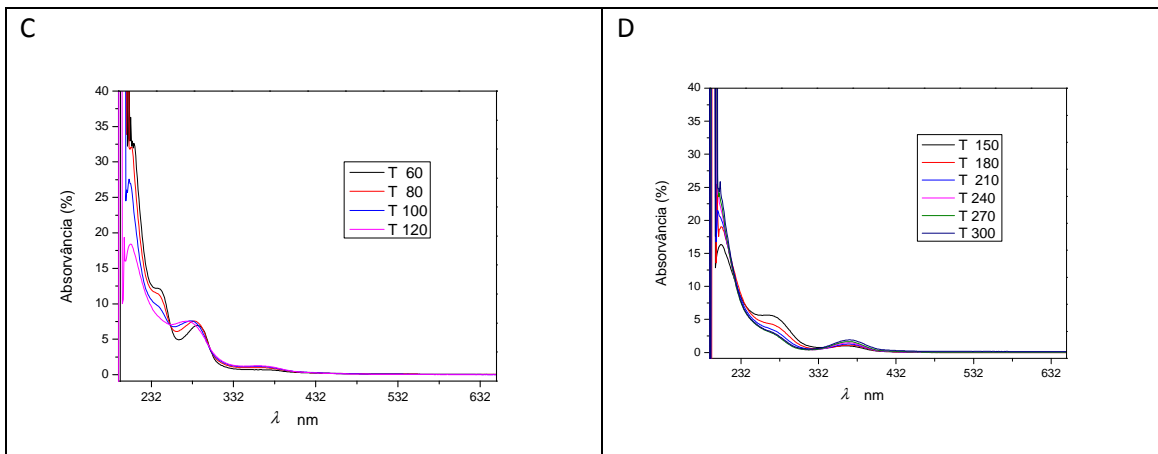
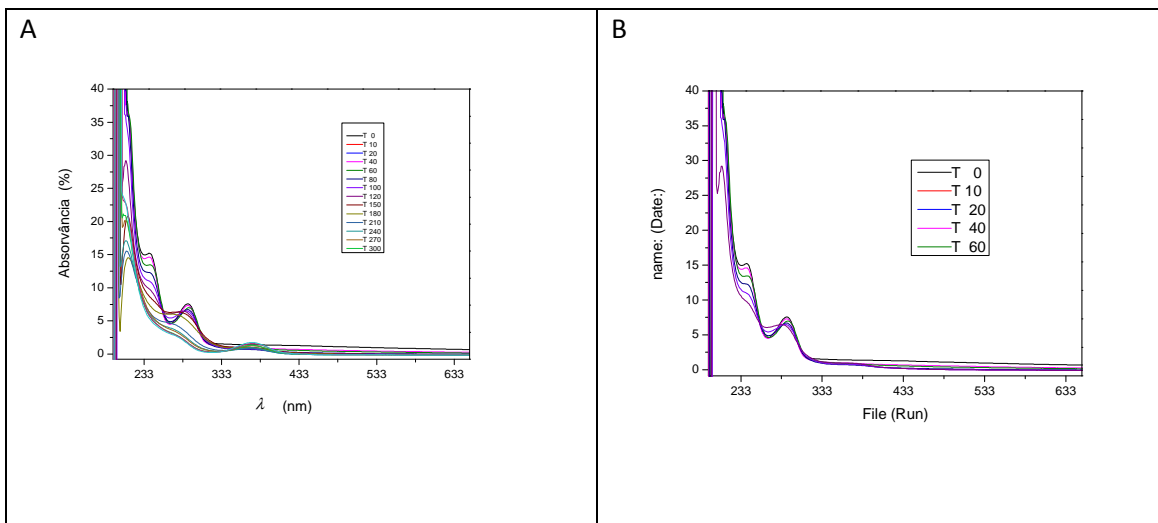


Figura 13 – Curvas das degradações do carbofurano comercial com solução de pH 9,0 e concentração de 100 ppm.

Na figura 13-A mostra todas as curvas da degradação, na figura 10-C a ligação dos dois cromóforos sofre um deslocamento e na figura 13-D o pico de absorvância do anel furano sofre uma degradação mas observa-se que formou um outro intermediário no final da degradação.



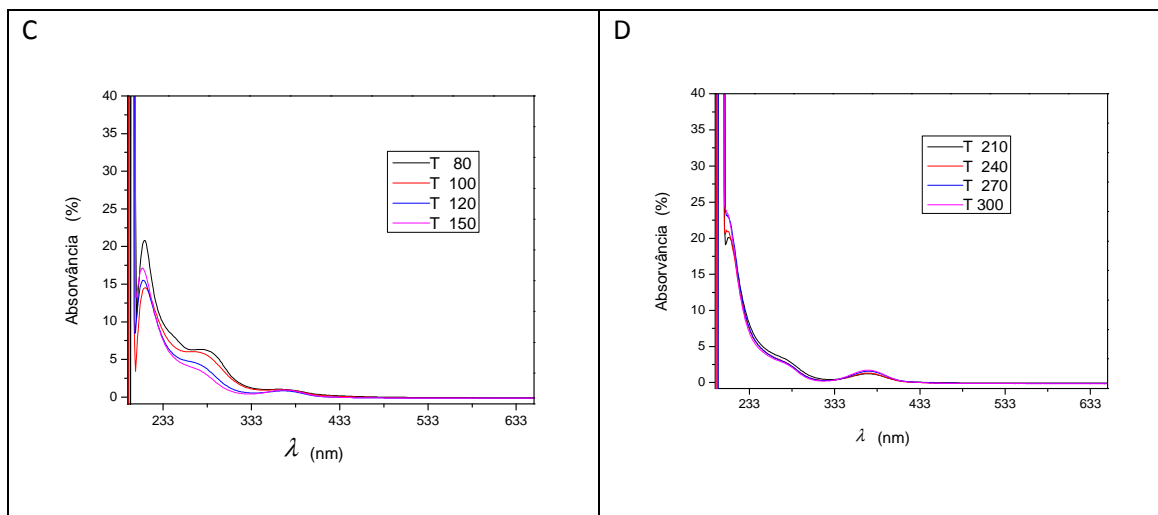


Figura 14 – curvas das degradações do carbofurano comercial com pH 11,5 e com concentração de 100 ppm.

Na figura 14-A mostra todas as curvas relativa a degradação do carbofurano comercial, o que se observa é que no meio alcalino a degradação apresenta a mesma característica durante a degradação e na figura 14-C observa-se a formação de uma curva no comprimento de onda de 375 nm.

9.0 – Conclusão

A validação do método foi realizada como sendo a etapa inicial para o desenvolvimento deste estudo. Através dos resultados obtidos por UV/Vis foi possível identificar dois grupos cromóforos da molécula do pesticida carbofurano com bandas de absorção na faixa UV.

Observa-se que ocorreu uma alteração na faixa de comprimento de onda relativo ao grupo do metilbenzofurano em todas soluções e portanto pode-se concluir que não houve degradação do grupo cromóforo metilcarbamato. Os resultados mostram que a degradação do pesticida apresentou uma melhor eficiência no meio ácido. Não foi possível obter informações sobre a identificação dos produtos de degradação formados e a toxicidade das amostras para garantir a segurança da aplicação do POE no tratamento de efluentes contendo resíduos de pesticida.

O uso dos eletrodos de DDB/Ti como anodos mostrou ser eficiente e ter uma boa aplicabilidade comprovada nos resultados obtidos ao longo deste trabalho.

Com base nos resultados obtidos, através do processo de oxidação eletroquímica, nos respalda para continuar os estudos com os eletrodos de DDB/Ti e melhorar cada vez mais a sua efetiva aplicação nos tratamentos de compostos orgânicos tóxicos.

10.0–Bibliografia

1 - EMBRAPA – Documento 42 – Dezembro de 2004. **Monitoramento do Risco Ambiental de Agrotóxicos:**

2 – Fernanda LanzoniMigliorin – Dissertação de mestrado - 24 de fevereiro de 2011 .PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE DIAMANTE DOPADOS COM BORO CRESCIDOS SOBRE TITANIO, APLICADOS NA DEGRADAÇÃO DECORANTE TEXTIL.

3 -MOREIRA, M. R. S., et al. Estudo do inseticida carbofurano em solo e sedimentação de área de produção de arroz irrigado e controle do gorgulho aquático *OryzophagusOryzae*, Taubate, São Paulo, Brasil. Arq. Inst. Biol., São Paulo, v.80, n. 1, p. 125-128, jan/mar., 2003.

4 – ANVISA – Resolução – RE nº 475 de 19 de março de 2002

