



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS

Crescimento de filmes dopados com boro aplicados ao reator para tratamento de água via processo oxidativo avançado (POA)

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

William Diniz de Toledo (UNIFESP, Bolsista PIBIC/CNPq)

E-mail: william.diniz@unifesp.br

Dra. Neidenêi Gomes Ferreira (LAS/CTE/INPE, Orientadora)

E-mail: neidenei@las.inpe.br

COLABORADORES

Dra. Nazir Monteiro dos Santos (LAS/CTE/INPE)

E-mail: nazir.santos@las.inpe.br

Julho de 2014

RESUMO

O processo oxidativo avançado (POA) possui grande importância em relação à geração de radicais hidroxilas que promovem a degradação de poluentes devido a sua característica de agente oxidante, podendo ser aplicado como uso alternativo ao tratamento de águas superficiais e subterrâneas, além de águas residuais e solos contaminados. A partir desta motivação este trabalho, iniciado em agosto de 2013 tem como objetivo a continuidade ao projeto de iniciação científica em andamento desde 2012, para a aplicação de eletrodos Ti/DDB aplicados ao reator para tratamento de água via processo oxidativo avançado (POA). Inicialmente o trabalho realizado em 2012 tratou da obtenção de filmes de diamante dopados por boro (Ti/DDB) como eletrodos de alto desempenho e a realização das caracterizações morfológicas, estruturais e de superfície. Em seguida foi também realizada a montagem e estudo de um reator eletroquímico de fluxo com eletrodos de diamante. O trabalho atual trata de testes e análises de degradações de compostos orgânicos realizadas neste reator eletroquímico utilizando os eletrodos de Ti/DDB com relação Boro/Carbono de 20000 ppm e um pesticida à base de carbofurano (2,3-diidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-N-metil carbamato). Como parâmetro de estudo se propôs a variação do eletrólito para estudo da influência do pH, usando soluções de H_2SO_4 , K_2SO_4 e NaOH, e densidade de corrente de 10 mA/cm^2 , 50 mA/cm^2 , 100 mA/cm^2 e 200 mA/cm^2 , com fluxo de eletrólito constante de 300 litros/hora e tempo de degradação de 120 min. Foram realizadas as análises de UV-Vis sobre as retiradas de alíquotas do efluente, constatando que para ambos os eletrólitos utilizados ocorreu a redução do pico característico de absorvância do carbofurano (276 nm) correspondendo a uma redução de sua concentração conforme interpretação conceitual da lei de Lambert-Beer, além de poder afirmar que a redução do pico de absorvância foi maior para densidades de correntes maiores.

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Fórmula estrutural carbofurano.....	2
2.2 Mecanismo de degradação do carbofurano.....	4
2.3 Esquema geral do processo de deposição de filmes de diamante pelo método CVD.....	6
2.4 Transições eletrônicas.....	9
2.5 Grupos auxócromos.....	11
2.6 Substituição de grupos no anel benzeno.....	12
2.7 Ilustração da lei de Beer-Lambert.....	12
2.8 Componentes básicos de um espectrofotômetro UV-Vis.....	13
4.1 Componentes básicos de um reator CVD ativado por filamento quente.....	16
4.1 Componentes do reator eletroquímico.....	18
5.1 Espectro RAMAN de uma amostra de Ti/DDB com uma relação B/C de 20000 ppm.....	21
5.2 MEV de uma amostra de Ti/DDB com uma relação B/C de 20000 ppm.....	22
5.3 Espectro de absorção da degradação do carbofurano em meio neutro. A) 10 mA/cm ² ; B)50 mA/cm ² ; C)100 mA/cm ² ; D) 200 mA/cm ²	23
5.4 Espectro de absorção da degradação do carbofurano em meio básico. A) 10 mA/cm ² ; B)50 mA/cm ² ; C)100 mA/cm ² ; D) 200 mA/cm ²	24
5.5 Espectro de absorção da degradação do carbofurano em meio ácido. A)100 mA/cm ² ; B) 200 mA/cm ²	24
5.6 Curva de decaimento da absorbância em meio neutro.....	26
5.7 Curva de decaimento da absorbância em meio básico.....	26
5.8 Formação de banda de absorbância no espectro de absorção da degradação do carbofurano em meio ácido.....	28

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Classificação Carbofurano.....	2
2.2 Potencial de redução de algumas espécies oxidantes.....	7
2.3 Grupos cromóforos e sua absorção em certo comprimento de onda.....	10

SUMÁRIO

	<u>Pág.</u>
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS.....	2
2.1 Carbofurano.....	2
2.2 Eletrodos de Ti/DDB.....	4
2.3 Processo Oxidativo Avançado.....	6
2.4 UV-Vis.....	8
3 OBJETIVO.....	14
3.1 Objetivo geral.....	14
3.2 Objetivos específicos.....	14
4 PARTE EXPERIMENTAL-MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
4.1 Métodos.....	15
4.1.1 Crescimento de filmes de diamante no reator HFCVD (“ <i>Hot Filament Chemical Vapor Deposition</i> ”).....	15
4.1.2 Degradações no reator eletroquímico de fluxo ascendente.....	17
4.2 Equipamentos.....	18
4.2.1 Equipamentos utilizados no Crescimento de filmes de diamante no reator HFCVD (“ <i>Hot Filament Chemical Vapor Deposition</i> ”).....	18
4.2.2 Equipamentos utilizados nas degradações no reator eletroquímico de fluxo ascendente.....	19
4.3 Materiais utilizados.....	19
4.3.1 Materiais utilizados no Crescimento de filmes de diamante no reator HFCVD (“ <i>Hot Filament Chemical Vapor Deposition</i> ”).....	19
4.3.2 Materiais utilizados nas degradações no reator eletroquímico de fluxo ascendente.....	20
5 RESULTADO E DISCUSSÕES.....	20
5.1 Espectroscopia de espalhamento RAMAN.....	20
5.2 Microscopia eletrônica de varredura.....	21
5.3 Análises UV-Vis.....	22
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	29

7. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	30
----------------------------------	----

1 INTRODUÇÃO

Os agrotóxicos são insumos agrícolas com grande importância atual, a fim de atingir melhores níveis de produtividade. Segundo dossiê da ABRASCO [1] o consumo de agrotóxicos no Brasil saltou de 599,5 milhões de litros em 2002 para 852,8 milhões de litros em 2011, com um aumento percentual de cerca de 42%, com destaque no consumo para as regiões de monocultura de soja, cana, cítricos, algodão e arroz. Entretanto, estes produtos são tóxicos a organismos não-alvo, como por exemplo os diversos organismos de vida aquática, através da contaminação de recursos hídricos associado ao seu potencial de lixiviação. Mesmo com a proibição de agrotóxicos no país, como o clorobenzilato, captafol, dieldrin, DDT, monocrotofós e carbofurano previsto na lei 4.797/65 [2], muitos ainda estão em uso dado a sua preferência entre produtores rurais para o controle de nematoides e outras pragas.

Visto o risco do uso não controlado de agrotóxicos e sua periculosidade para a saúde humana, animal e ao meio ambiente, principalmente em países em desenvolvimento e com clima tropical favorável para a agricultura, diversos estudos tem se desenvolvido com respeito à área de degradação desses contaminantes. Dentre esses estudos destaca-se o uso dos processos oxidativos avançados (POA's), que geram radicais hidroxilas com alto poder oxidante, levando a mineralização da matéria orgânica. Para a geração destes radicais hidroxilas pode se utilizar a hidrólise da água, usando eletrodos de Ti/DDB dopados com boro de alto desempenho que possuem uma ampla faixa de potencial de trabalho, maior que a platina, permitindo a detecção de reações de oxirredução em determinados potenciais que estariam fora da faixa de trabalho de eletrodos convencionais.

2 FUNDAMENTAÇÕES TEÓRICAS

2.1 Carbofurano

O carbofurano, 2,3-diidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-N-metil carbamato, conhecido como um inseticida mais persistente que outros carbamato ou organofosforados, possui fórmula estrutural indicado na figura 2.1. A classificação desse composto químico conforme portal da ANVISA [3] é designado na tabela 2.1.

Tabela 2.1. Classificação Carbofurano.

Fórmula química	$C_{12}H_{15}NO_3$
Grupo químico	Metilcarbamato de benzofuranila
Classe	Inseticida, cupinicida, acaricida e nematocida
Classificação toxicológica	Classe I

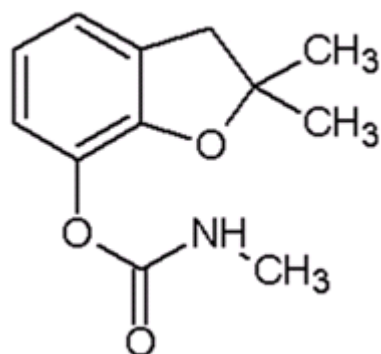


Figura 2.1. Fórmula estrutural carbofurano

A modalidade de emprego do carbofurano é sua aplicação nas sementes ou no solo nas culturas de algodão, amendoim, arroz, banana, batata, café, cana-de-açúcar, cenoura, feijão, fumo, milho, repolho, tomate e trigo. O carbofurano é citado como um dos principais agrotóxicos utilizados na cultura

do arroz irrigado por inundação no Vale do Paraíba para controle dos gorgulhos aquáticos [4]. No caso da cultura de arroz, os organismos aquáticos vivem em um ambiente extremo no que diz respeito às condições abióticas [5].

De acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), o intervalo de meia vida do carbofurano em solo é de 5 a 30 dias, dependendo das características de adsorção e dessorção do agrotóxico e degradação microbiana, ambas relacionadas diretamente às propriedades do solo como conteúdo de matéria orgânica e argila. Trabalhos anteriores [6] comprovaram que o índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (GUS) para a lixiviação do carbofurano no intervalo de 8,9 dias foi 6,37, indicando um alto potencial de lixiviação (índice de GUS > 2,8), e observaram traços de resíduos de carbofurano nos tecidos e ovos de galinha (0,33-0,15 mg/kg) e leite, indicando a acumulação biológica do agrotóxico.

O principal metabólito do carbofurano é um produto da oxidação através da hidroxilação do anel benzofuranil, com formação do 3-hidroxicarbofurano, que pode por sua vez oxidar a 3-cetocarbofurano o qual por hidrólise produz o 3-ceto-7-fenol. Os metabólitos 3-hidroxicarbofurano e o 3-cetocarbofurano têm curta persistência no solo, são formados lentamente e apresentam baixa toxicidade aguda para insetos. O mecanismo de degradação do carbofurano pode ser observado na figura 2.2 [7].

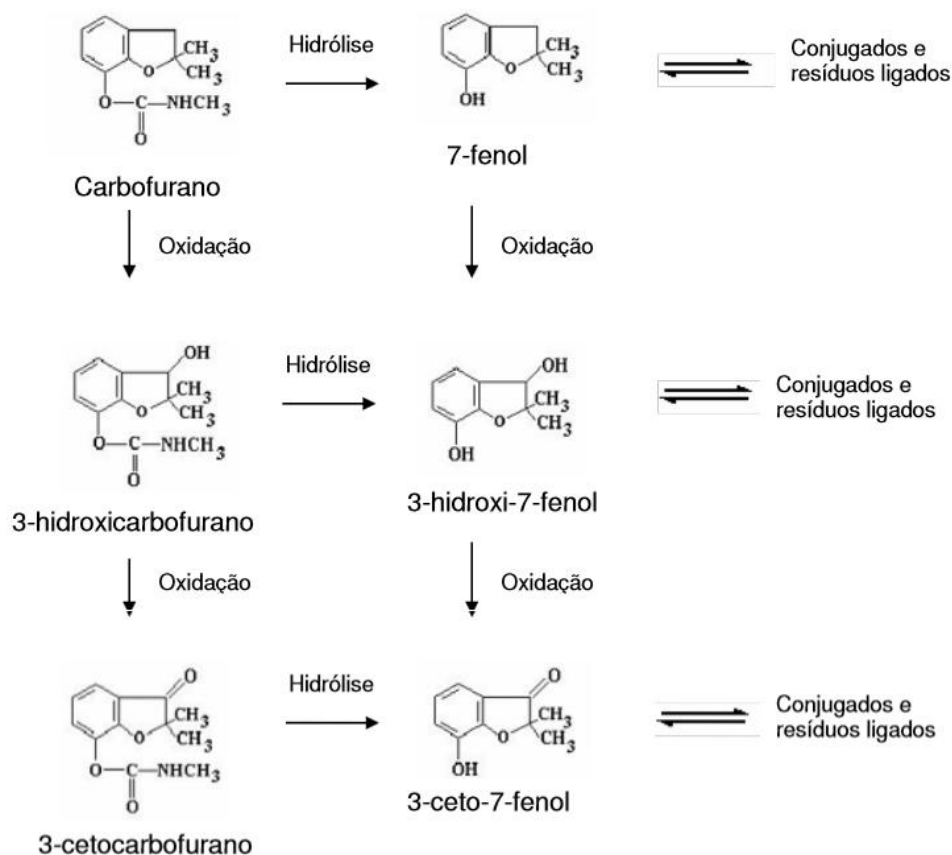


Figura 2.2.Mecanismo de degradação do carbofurano

2.2 Eletrodos de Ti/DDB

O titânio é um elemento de transição com excelentes propriedades físico-químicas como, baixa massa específica, dúctil e excelente resistência à corrosão. O diamante é um material singular devido a suas excelentes propriedades tais como dureza, elevada resistência à corrosão, baixos valores de coeficiente de atrito em atmosfera livre, uma elevada resistência ao desgaste e inerte quimicamente. O titânio como outros metais possui uma característica de formação de uma fina camada de carbeto que adere ao substrato e ao diamante favorecendo o crescimento do filme de diamante CVD (Chemical Vapor Deposition), figura 2.3, e que possui influência nas tensões residuais sofridas pelo diamante durante o processo de aquecimento e

resfriamento. Embora o titânio e o diamante apresentem diferentes coeficientes de dilatação térmica, e formação de fases intermediárias como o hidreto de titânio que podem fragilizar a amostra e comprometer a adesão do filme, a escolha dos parâmetros experimentais podem evitar tais problemas [8]. Uma possibilidade de aplicação dos filmes de diamante em substratos de Ti é a utilização destes como materiais eletródicos. Através do processo de dopagem, por exemplo, com boro (*"Boron Doped Diamond"*– BDD), pode-se dizer que este material funciona como um aceitador de elétrons, tornando o filme de diamante com características de semicondutor ou semimetálico em altos níveis de dopagem. Esta possibilidade de condução do material denomina-se condução extrínseca, pois resulta da adição de impurezas, conhecidas como dopantes, e o processo de inclusão dessas componentes conhecido como dopagem.

Existem dois tipos de condução extrínseca: tipo n, quando portadores de carga negativa dominam, e tipo p, no qual portadores de carga positiva dominam. Devido ao caráter do presente trabalho dar-se-á uma maior ênfase teórica em semicondutores do tipo p, tratando-se do caso particular da explicação para a condução do BDD. Quando o Boro, átomo do grupo III A, forma uma solução sólida com o Carbono, átomo do grupo IV A, seus três elétrons de valência o deixam com um elétron de valência a menos que os necessários para a ligação com os quatro átomos de carbono adjacentes. A deficiência dos elétrons de valência no dopante do grupo III A produz um nível receptor perto da banda de valência para a banda de energia do carbono. Assim um elétron do carbono pode ser facilmente promovido para esse nível receptor gerando um buraco (ou seja, um portador de carga positiva) [9]. Para a adição de boro no processo de crescimento do filme de diamante pode ser utilizado uma solução de Óxido de Boro B_2O_6 em metanol CH_3OH produzindo uma solução de trimetilborato $(CH_3)_3BO_3$.

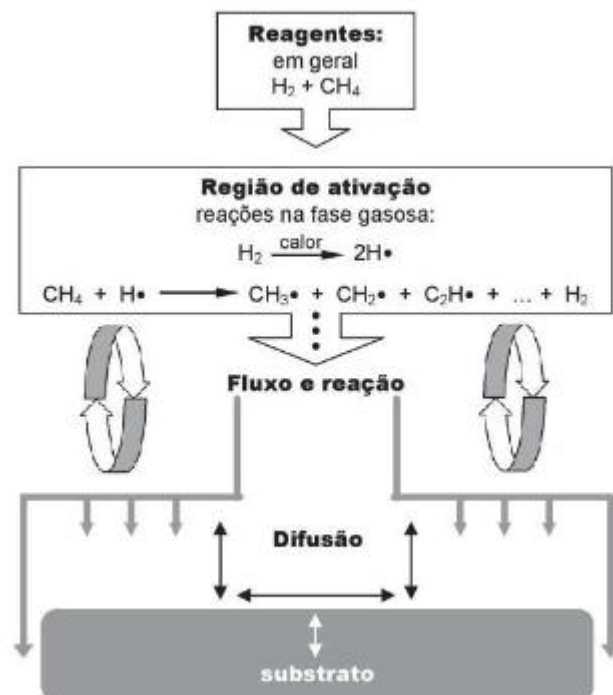


Figura 2.3. Esquema geral do processo de deposição de filmes de diamantes pelo método CVD.

2.3 Processo Oxidativo Avançado

Os processos oxidativos avançados (POA's) são processos que envolvem a geração de radicais hidroxila ($\bullet OH$), altamente reativos, com potencial de oxidação somente abaixo do flúor, tabela 2.2, que detêm a capacidade de destruição total de muitos poluentes orgânicos. Os radicais livres ($\bullet OH$) formados atacam o composto orgânico, abstraindo um átomo de hidrogênio ou ligando-se às duplas ligações, levando a sua oxidação completa produzindo CO_2 e H_2O e ânions inorgânicos, ou uma oxidação parcial com ocorrência do aumento de biodegradabilidade dos poluentes envolvidos, podendo os compostos orgânicos residuais ser removidos por tratamento biológico [10].

Tabela 2.2. Potencial de redução de algumas espécies oxidantes

Espécie	E^0 (V, 25 °C) *
Flúor (F ₂)	3,03
Radical hidroxila (•OH)	2,80
Oxigênio atômico (O ₂)	2,42
Ozônio (O ₃)	2,07
Peróxido de hidrogênio (H ₂ O ₂)	1,78
Radical perhidroxila (HO ₂ •)	1,70
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso (HClO)	1,49
Cloro (Cl ₂)	1,36
Bromo (Br ₂)	1,09
Iodo (I ₂)	0,54

* Os potenciais referem-se ao eletrodo padrão de hidrogênio

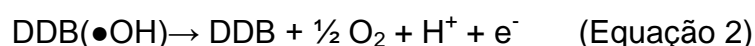
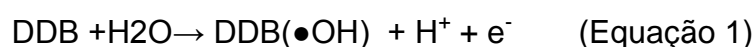
Os processos oxidativos avançados podem ser divididos em fotoquímicos e não fotoquímicos, conforme definições a seguir [11]:

- **Processos não fotoquímicos:** como, por exemplo, a ozonização em meio alcalino (O₃/OH⁻), a ozonização com peróxido de hidrogênio (O₃/H₂O₂), o processo Fenton (Fe²⁺+H₂O₂) e similares, a oxidação eletroquímica, entre outros.
- **Processos fotoquímicos:** a fotólise da água em ultravioleta vácuo (UV-Vácuo), o ultravioleta com peróxido de hidrogênio (UV/H₂O₂), o ultravioleta com Ozônio (UV/O₃), o foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O/UV), a fotocatalise heterogênea entre outros.

Os POA's apresentam as seguintes vantagens:

- Não proporcionam somente a troca de fases do contaminante, e sim promovem sua transformação química.
- São capazes de promover a oxidação de uma grande variedade de compostos orgânicos
- Geralmente se consegue a completa mineralização da matéria orgânica independente da faixa de concentração.
- Tem forte poder oxidante, com cinética de reação elevada.

O mecanismo para geração dos radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) a partir da hidrólise da água nos eletrodos de diamante [12], inicia-se com a descarga de água na superfície do eletrodo produzindo radicais hidroxilas, equação 1, que são os principais intermediários de reação para a evolução de oxigênio, equação 2.



Os radicais hidroxila podem abstrair um átomo de hidrogênio do composto a ser degradado e produzir radicais orgânicos ($\text{R}\bullet$), que se ligam ao oxigênio molecular (O_2) gerando radicais orgânicos peróxidos (RO_2), que por sua vez iniciam oxidações oxidativas em cadeia resultando na mineralização do composto.

2.4 UV-Vis

Os métodos espectroscópicos baseiam-se na absorção e/ou emissão de radiação eletromagnética por muitas moléculas, quando os seus elétrons se movimentam entre níveis energéticos. A espectrofotometria baseia-se na absorção da radiação nos comprimentos de onda entre o ultravioleta e o infravermelho. Como resultado da absorção de energia, átomos ou moléculas

passam de um estado de baixa energia (estado fundamental) para um estado de mais alta energia (estado excitado), em diferentes tipos de transições eletrônicas, figura 2.4, que pode ser quantitativamente expresso pela equação 3.

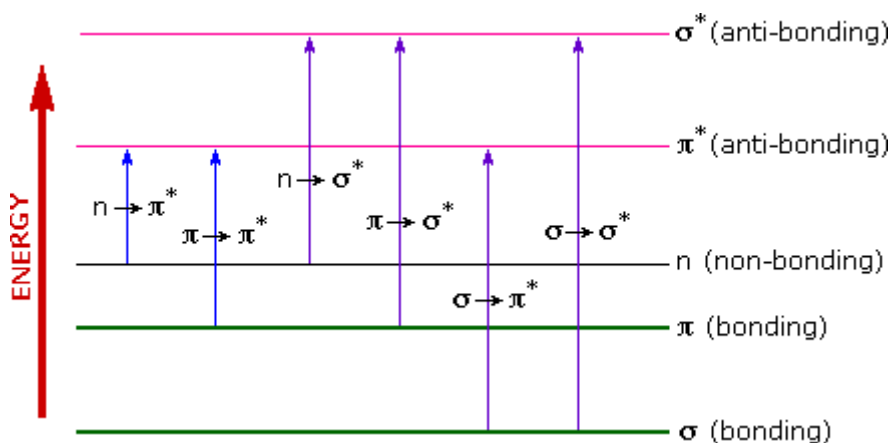


Figura 2.4. Transições eletrônicas.

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde,

h= constante de Plank.

v= frequência de radiação.

C= velocidade da luz no vácuo.

λ= comprimento de onda.

A absorção de energia dá-se em função dos grupos cromóforos, que são grupos funcionais que apresentam absorção característica na região do ultravioleta ou do visível, tabela 2.3. Quanto maior o número de moléculas capazes de absorverem luz com um dado comprimento de onda, λ, maior será a extensão da absorção de luz, expressa através da equação de Beer-Lambert, equação 4. Através da Lei de Beer-Lambert se pode determinar a concentração de uma solução.

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon * c * l \quad (\text{Equação 4})$$

Onde,

A= absorvância

I_0 = Feixe de luz incidente

I= Feixe de luz transmitido

ε = absorvidade molar (L mol⁻¹ cm⁻¹)

b= caminho óptico (cm)

c= concentração (mol L⁻¹)

Tabela 2.3. Grupos cromóforos e sua absorção em certo comprimento de onda

Grupos cromóforos	Comprimento de onda
Carboxila (-COOH)	200-210 nm
Aldeído (-CHO)	210; 280-300 nm
Amino (-NH₂)	195 nm
Brometo (-Br)	208 nm
Dissulfeto (-S-S-)	194; 255 nm
Éster (-COOR)	205 nm
Éter (-O-)	185 nm
Nitro (-NO₂)	210 nm
Nitroso (-NO)	302 nm
Tiocarbonila (=C=S-)	205 nm
Tioeter (-S-)	194; 215 nm
Tiol (-SH)	195 nm

Quando ocorre a presença de um grupo auxócrono, que é um grupo saturado que quando ligado ao cromóforo, altera o comprimento de onda ou a intensidade para a absorção necessária para a transição eletrônica, podem ocorrer as seguintes alterações:

- Deslocamento Batocrômico: deslocamento para $> \lambda$
- Deslocamento Hipsocrômico: deslocamento para $< \lambda$
- Efeito Hipercrômico: um aumento em ϵ
- Efeito Hipocrômico: uma diminuição em ϵ

Alguns grupos auxócrono, estão representados na figura 2.5.

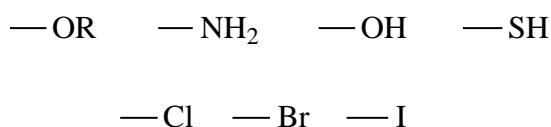


Figura 2.5. Grupos auxócromos.

Ressalta-se que podem ser empregadas as regras empíricas de Woodward-Fieser para previsão da localização dos máximos de absorção da transição $\pi \rightarrow \pi^*$, atentando nessa regra para os casos de incremento no comprimento de onda segundo a adição de substituintes [13]. A variação do pH afeta o máximo de absorção, como pode ser observado no caso da substituição da troca de um hidrogênio (-H) de um benzeno por um grupo hidroxila (-OH) mudando a absorção da banda primária de 203,5 nm para 210,5 nm, e a banda secundária de 254 nm para 270 nm, figura 2.6.


Substituent	Primary		Secondary	
	$\lambda(\text{nm})$	ϵ	$\lambda(\text{nm})$	ϵ
 -H	203.5	7,400	254	204
-OH	210.5	6,200	270	1,450
-O ⁻	235	9,400	287	2,600
-NH ₂	230	8,600	280	1,430
-NH ₃ ⁺	203	7,500	254	169
-COOH	230	11,600	273	970
-COO ⁻	224	8,700	268	560

Figura 2.6. Substituição de grupos no anel benzeno.

Em um espectrofotômetro UV-Vis a Lei de Beer-Lambert pode ser aplicada conforme a figura 2.7, ilustrando a passagem de um feixe de luz em uma amostra contida dentro de uma cubeta.

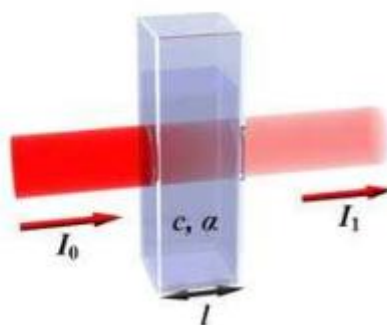


Figura 7. Ilustração da lei de Beer-Lambert.

Os componentes básicos de um espectrofotômetro UV-Vis pode ser dividido em duas configurações (a,b) como ilustra a figura 2.8. Geralmente este tipo de equipamento utiliza duas diferentes fontes de luz, uma lâmpada de Deutério (160-375 nm) e uma lâmpada de tungstênio (320-2500 nm), para a análise em uma ampla faixa de comprimento de onda. As cubetas utilizadas geralmente são de quartzo (UV-Vis), acrílico (Vis) ou vidro (Vis). O seletor de

comprimento de onda, ou monocromador, geralmente é um tubo fotomultiplicador ou um fotodiodo que espalha o feixe de luz em seus comprimentos de onda correspondentes, ele é composto dos seguintes componentes básicos [14]:

- Uma fenda de entrada, que recebe a radiação contínua da fonte e fornece uma estreita imagem ótica.
- Uma lente colimadora, que torna paralelos os raios propagados através da fenda de entrada
- Uma lente de dispersão (prisma ou rede de difração), que desdobra a radiação contínua
- Uma lente de focagem, para focalizar a radiação desdobrada em uma fenda de saída
- Uma fenda de saída, que isola a linha ou banda espectral de interesse.

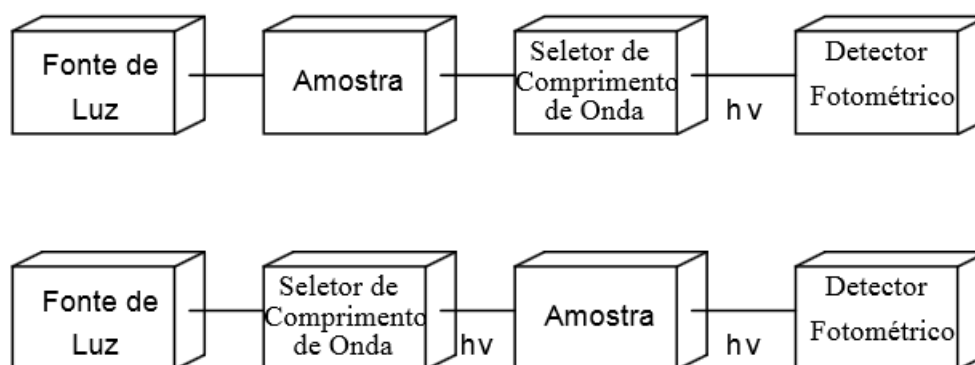


Figura 2.8. Componentes básicos de um espectrofotômetro UV-Vis.

3. OBJETIVO

3.1 Objetivo Geral

Montagem de um reator eletroquímico para tratamento de água e efluentes via processo oxidativo avançado e aplicação dos eletrodos de Ti/DDB de alto desempenho no processo de hidrólise da água e mineralização do agrotóxico contendo carbofurano como ingrediente ativo principal, seguido de um estudo de parâmetros.

3.2 Objetivos Específicos

- Montagem de um reator eletroquímico para tratamento de água e efluentes via processo oxidativo avançado.
- Aplicação dos eletrodos de Ti/DDB de alto desempenho.
- Estudo da influencia do pH e diferentes densidade de corrente na degradação do agrotóxico contendo carbofurano como ingrediente ativo principal.

4. PARTE EXPERIMENTAL- MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Métodos

4.1.1 Crescimento de filmes de diamante no reator HFCVD (“*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*”)

Para a formação do filme de diamante sobre substrato de titânio utilizou-se um reator ativado por filamento quente consistente com a técnica de CVD. A metodologia para o crescimento dos filmes consiste em um reator ilustrado na figura 4.1, no qual é criada uma atmosfera no interior do mesmo propícia para o crescimento dos filmes. A atmosfera no interior do reator se compõe de uma mistura de gases numa porcentagem de 98,5 % de H₂ e 1,5% de CH₄ totalizando um fluxo de 200 sccm (standard centimeter cubic minute) responsáveis pelo crescimento do filme, e a adição do dopante por arraste com gás H₂ da solução de trimetilborato para o interior do reator em um fluxo de 35 sccm. Sendo uma característica da técnica de crescimento adotada, utilizou-se uma baixa pressão de 40 Torr e uma elevada temperatura de 923 K na base do substrato de Ti, utilizando para o alcance da temperatura uma corrente de 21 A. Esse controle da temperatura dá-se em favor da corrente que passa por 5 filamentos de tungstênio de 0,85μm dispostos a uma distância de 5 mm da base do substrato de Ti, sendo responsável pela liberação de calor ao sistema que possibilita a quebra de H₂ em H- (hidrogênio monoatômico) e do CH₄ em CH₃- (radical metila).

O tempo de crescimento foi estipulado a partir de trabalhos anteriores da equipe, usando uma faixa de 16 h para o crescimento dos filmes. No decorrer do crescimento as variáveis como temperatura, pressão, concentração dos gases devem ser mantidas de forma a não permitir elevadas flutuações de seus valores pré-determinados. Para isso o reator de crescimento é composto por: (1) bomba de vácuo, capaz de manter a pressão nos valores determinados

para o experimento; (2) fluxímetro onde se controla a proporção do fluxo de gases (CH_4 e H_2) para dentro do reator; (3) um rotâmetro utilizado para controlar o fluxo de H_2 adicional que passa por um borbulhador para carregar o dopante para o reator; (4) um termopar utilizado para determinar a temperatura na base do substrato; (5) uma fonte DC responsável por manter a corrente constante durante o processo de crescimento. A dopagem do filme é obtida a partir de uma solução de trimetilborato utilizada com concentração de boro/carbono (B/C) controlada dissolvido em metanol. Esta solução é colocada em um borbulhador em banho-maria mantido a temperatura de $30\text{ }^\circ\text{C}$, para garantir a pressão de vapor dentro do mesmo, por onde passa hidrogênio de uma linha adicional para carregar o boro para o reator de crescimento.

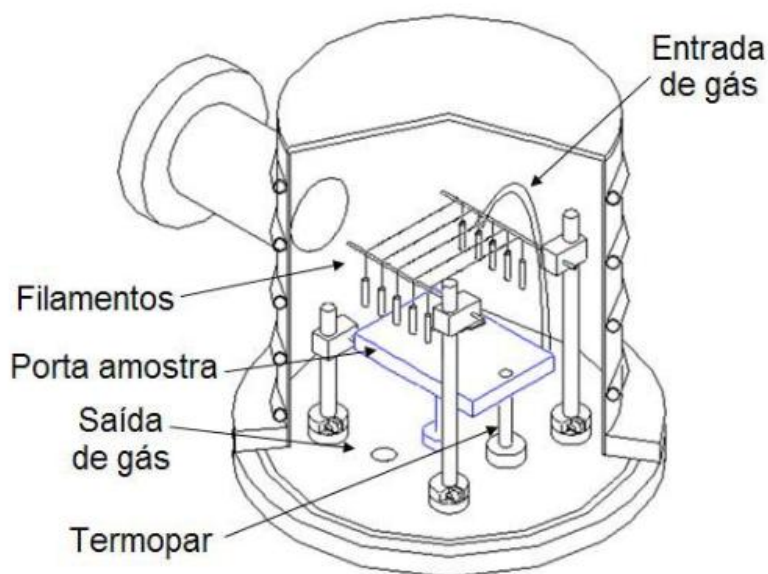


Figura 4.1. Componentes básicas de um reator CVD ativado por filamento quente

O dopante foi adicionado a fase gasosa no crescimento do filme de diamante utilizando-se uma solução de trimetilborato (CH_3O)₃B diluído em metanol (CH_3OH) para obtenção de eletrodos de 30000 ppm (partes por milhão) referente a proporção dos átomos de boro em relação aos átomos de carbono (B/C) na solução.

4.1.2 Degradações no reator eletroquímico de fluxo ascendente

As degradações foram realizadas em um reator eletroquímico de fluxo ascendente, usando um agrotóxico contendo carbofurano (2,3-diidro-2,2-dimetil-7-benzofuranil-N-metil carbamato) como ingrediente ativo principal, variando o eletrólito para estudo da influência de pH mantendo constante a concentração de carbofurano em 400 ppm. As soluções utilizadas para os diferentes eletrólitos foram: H_2SO_4 (0,1 M), K_2SO_4 (0,1M) e NaOH (0,1 M), ambas com volume de 2,5 l.

Depois de diluir a solução de carbofurano nos diferentes eletrólitos o pH das soluções finais foram medidos e obtiveram-se os seguintes valores: H_2SO_4 /Carbofurano (pH ~ 1,2), K_2SO_4 /Carbofurano (pH ~6,7) e solução de NaOH/Carbofurano (pH ~12,9).

Como ânodo utilizou-se os eletrodos de Ti/DDB com uma relação Boro/Carbono de 20000 ppm, e como cátodo utilizou-se os eletrodos de Aço Inox 304 com espessura de 1,5 mm e dimensões de 25 mm x 25 mm. As diferentes densidades de corrente usadas no processo oxidativo avançado para gerar o potencial necessário para a hidrólise da água e a mineralização da molécula orgânica do carbofurano usando os eletrólitos de K_2SO_4 e NaOH foram: 10 mA/cm², 50 mA/cm², 100 mA/cm² e 200 mA/cm². Para o eletrólito de H_2SO_4 , utilizou-se as densidades de correntes de 100 mA/cm² e 200 mA/cm², após ter constatado uma melhor eficiência na degradação para estes valores nos demais eletrólitos . O tempo de degradação foi mantido fixo em 120 minutos, retirando-se alíquotas do reator no tempo inicial e após com 10, 20, 40, 60, 80, 100 e 120 min de degradação. O fluxo do eletrólito no reator eletroquímico foi mantido constante em 300 L/h. O reator de fluxo, figura 4.2, é composto por: (1) recipiente de 2,7 l para o eletrólito; (2) Bomba hidráulica para o fluxo do eletrólito através do sistema composto pelas tubulações, conexões e cotovelos; (3) fonte de corrente e tensão para controle da corrente nos eletrodos do sistema; (4) painel para controle da bomba hidráulica; (5) conjunto de multímetros para controle dos parâmetros de corrente e tensão; (6)

Fluxímetro para controle da vazão do eletrólito; (7) Banho ultratermostático para controle da temperatura do eletrólito; (8) Painel para colocar os eletrodos de aço inox e Ti/DDB.

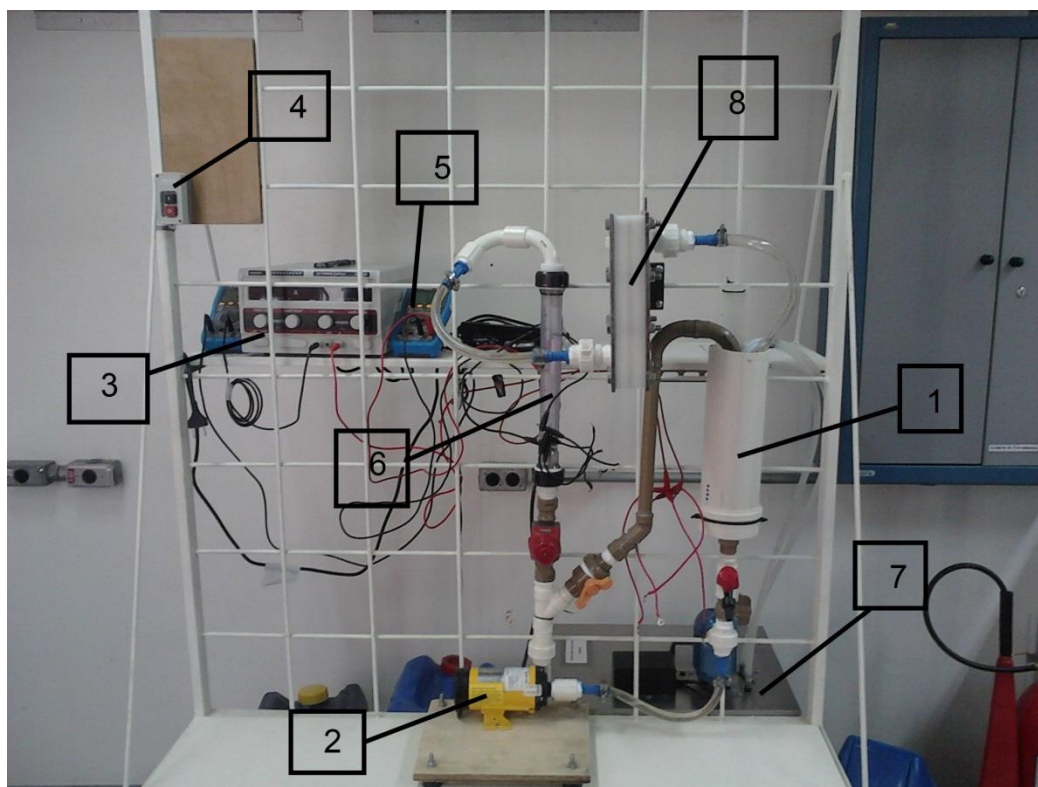


Figura 4.2. Componentes do reator eletroquímico.

4.2 Equipamentos

4.2.1 Equipamentos utilizados no crescimento de filmes de diamante no reator HFCVD (*“Hot Filament Chemical Vapor Deposition”*)

- Um banho de ultrassom.
- Um reator de aço inox refrigerado, com entrada e saída de gases, suporte para filamentos e porta substrato com altura regulável.
- Um rotâmetro.
- Um borbulhador.

- Uma bomba mecânica de vácuo.
- Um controlador de fluxo de gás e fluxímetros.
- Um controlador de pressão.
- Um medidor de temperatura conectado a um termopar.
- Uma fonte de corrente contínua.

4.2.2 Equipamentos utilizados nas degradações no reator eletroquímico de fluxo ascendente

- Fonte de corrente e tensão da Instrutherm Instrumentos de medição, modelo DC Power Supply FA-1030.
- Fluxímetro da Applitech com vazão máxima de 300 litros/hora.
- Uma bomba hidráulica da BOMAX, modelo NH-30PX-NPT.
- Um banho ultratermostático da QUIMIS 220 V, modelo Q214M2.
- Dois multímetros digitais da Minipa modelo ET-2082C.
- Tubulações, conexões e cotovelos de PVC para montagem do sistema de circulação.
- Banho de Ultrassom da QUIMIS, modelo Q335D.

4.3 Materiais utilizados

4.3.1 Materiais utilizados no crescimento de filmes de diamante no reator HFCVD (“*Hot Filament Chemical Vapor Deposition*”)

- Acetona.
- Metanol.
- Uma solução de pó de diamante 0,25µm com hexano.
- Substrato de Titânio de dimensões 2,5 x 2,5 cm.
- Filamentos de tungstênio de 85µm de diâmetro.
- Solução de óxido de boro dissolvido em metanol.
- Gás Hidrogênio (H₂).
- Gás Metano (CH₄).

4.3.2 Materiais utilizados nas degradações no reator eletroquímico de fluxo ascendente

- Solução de Carbofurano comercial da Ralzer, 2,3 dihydro-2-methylbenzofuran-7-yl methylcarbamate 35,0% m/v, Ingredientes inertes e adjuvantes 72,0% m/v.
- Sulfato de potássio.
- Ácido sulfúrico.
- Hidróxido de sódio

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como o presente trabalho tem como base a aplicação dos filmes de diamante dopados por boro (Ti/DDB) obtidos do projeto de iniciação científica em andamento desde 2012, seguem as análises de espectroscopia de espalhamento RAMAN e a análise de microscopia eletrônica de varredura para a caracterização dos eletrodos obtidos. Em seguida, referente ao projeto de iniciação iniciado em agosto de 2013, seguem as análises de UV-Vis da série de degradações do agrotóxico contendo carbofurano como ingrediente ativo principal variando o pH e densidade de corrente como parâmetros de estudo.

5.1 Espectroscopia de espalhamento RAMAN

Os espectros RAMAN foram obtidos com o auxílio de um equipamento de espectroscopia da marca Renishaw® Ramascope modelo RAMAN. A análise de espectroscopia Raman apresenta o pico do diamante próximo a 1332 cm^{-1} , e observando o espectro se pode concluir que os filmes estão dopados com boro [15], pois apresenta as bandas em torno de 500 cm^{-1} e 1200 cm^{-1} , e estas são associados com a real incorporação do boro na rede cristalina do diamante, sendo que a banda em 1200 cm^{-1} é atribuída à desordem induzida na estrutura do diamante devido à incorporação do boro e a banda de 500 cm^{-1} pode ser atribuída aos modos de vibração dos pares de boro que podem ocasionar alguma distorção na rede do diamante. A banda em

torno de 1580 cm^{-1} denominada banda G indica a presença de ligações do tipo sp^2 para o carbono. A figura 5.1 mostra o espectro RAMAN da amostra do filme de diamante dopado com boro com uma relação de B/C de 20000 ppm. Para comparação é apresentado na mesma figura o espectro de um filme de Ti/DDB sem dopagem.

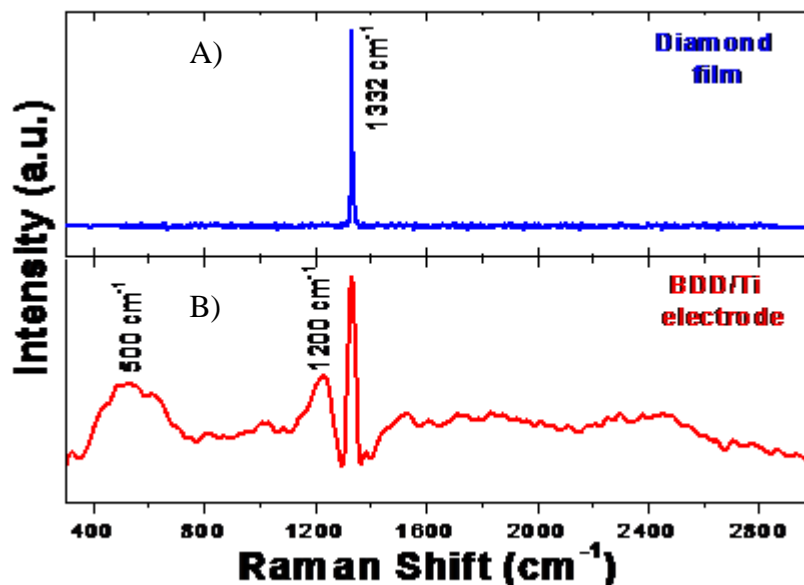


Figura 5.1. a) Espectro RAMAN de uma amostra de Ti/DDB sem dopagem com Boro. B) Espectro RAMAN de uma amostra de Ti/DDB com uma relação B/C de 20000 ppm.

5.2 Microscopia eletrônica de varredura

Através da microscopia eletrônica de varredura se observa o crescimento de grãos policristalinos do diamante aleatoriamente orientados com cristais bem facetados e o crescimento do filme por toda a região do substrato de Ti, figura 5.2.

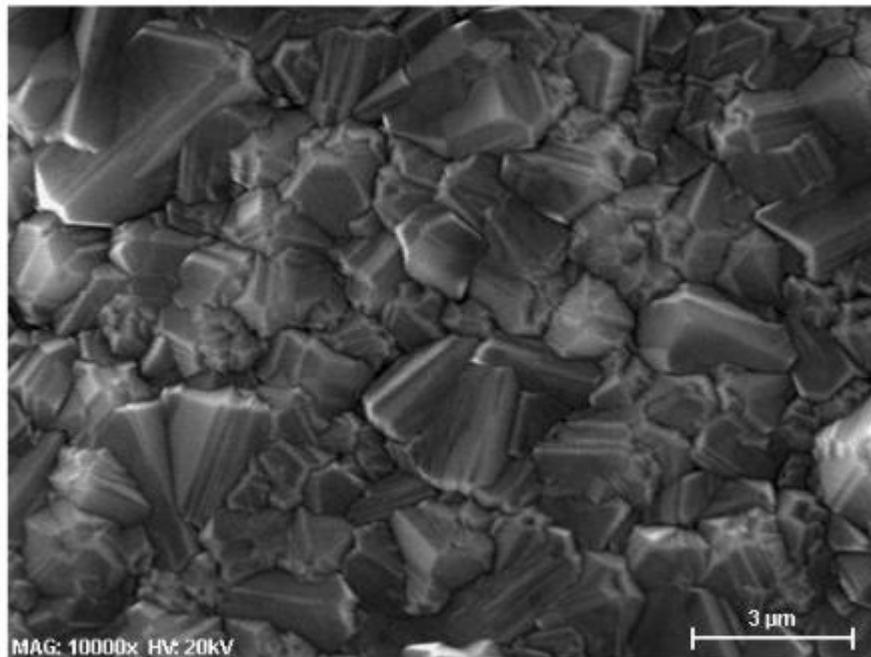


Figura 5.2. MEV de uma amostra de Ti/DDB com uma relação B/C de 20000 ppm.

5.3 Análise UV-Vis

O carbofurano apresenta um pico máximo de absorção característico na região do espectro ultravioleta em 275 nm. As degradações foram realizadas variando o pH do eletrólito e a densidade de corrente, mantendo em todos os experimentos um tempo total de degradação em 120 min e fluxo do eletrólito em 300 L/h. As análises em UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis de duplo feixe da Hitachi High-Tech® modelo U-4100.

No estudo da influência do pH na degradação de um agrotóxico usando a técnica de um POA, optou-se em utilizar o sulfato de potássio como meio neutro, o ácido sulfúrico como meio ácido e o hidróxido de sódio como meio básico. O pH final da solução após adição do agrotóxico ficou em torno de 6,7 no meio neutro, 1,2 no meio ácido e 12,9 no meio básico. Após as degradações foi analisado através da espectroscopia UV-Vis a redução do máximo de absorção do carbofurano correspondente ao comprimento de onda de 276 nm

na região do ultravioleta, obtendo os espectros de absorção representados nas figura 5.3, 5.4 e 5.5.

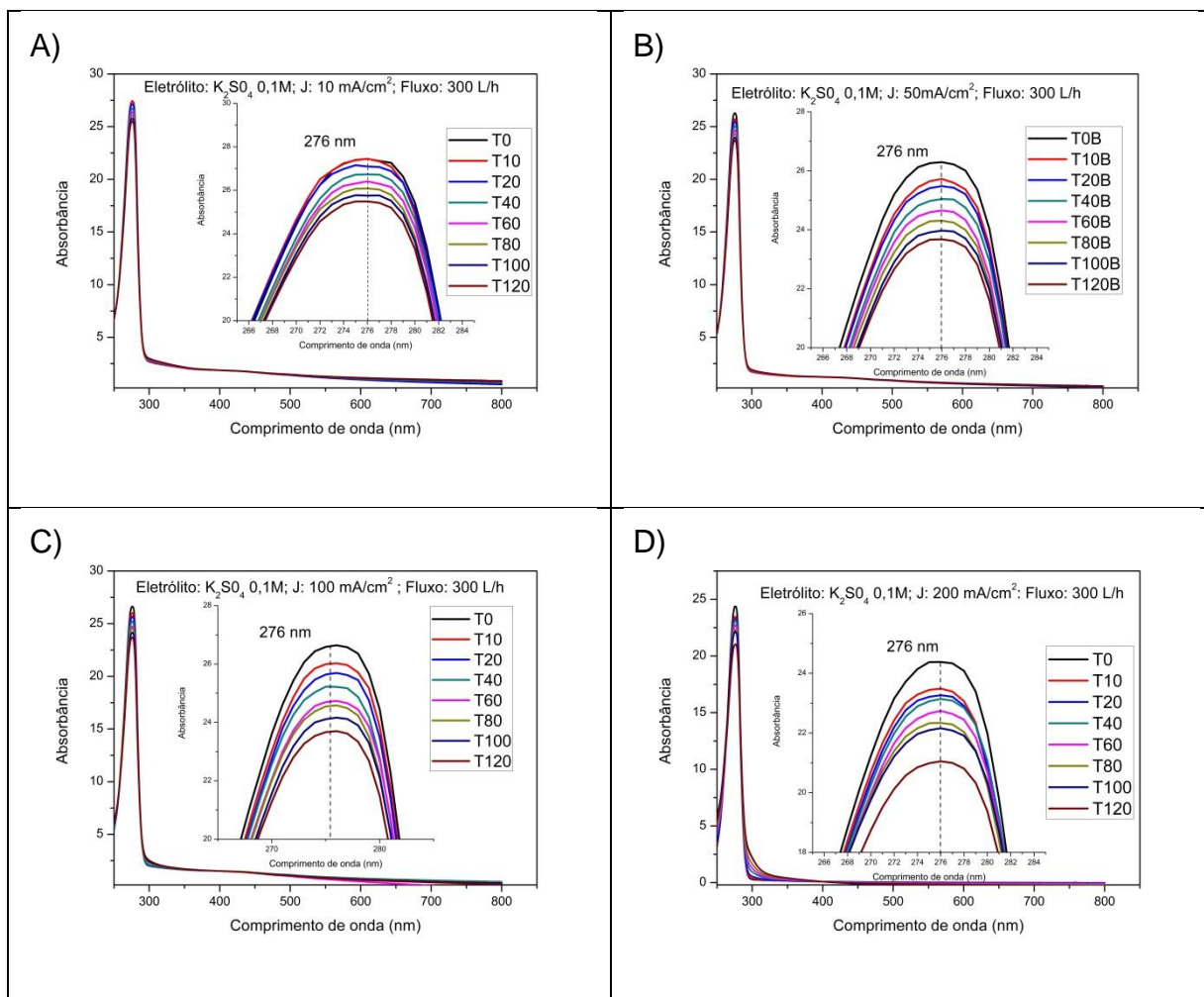


Figura 5.3. Espectros de absorção da degradação do carbofurano em meio neutro. A) 10 mA/cm²; B) 50 mA/cm²; C) 100 mA/cm²; D) 200 mA/cm²

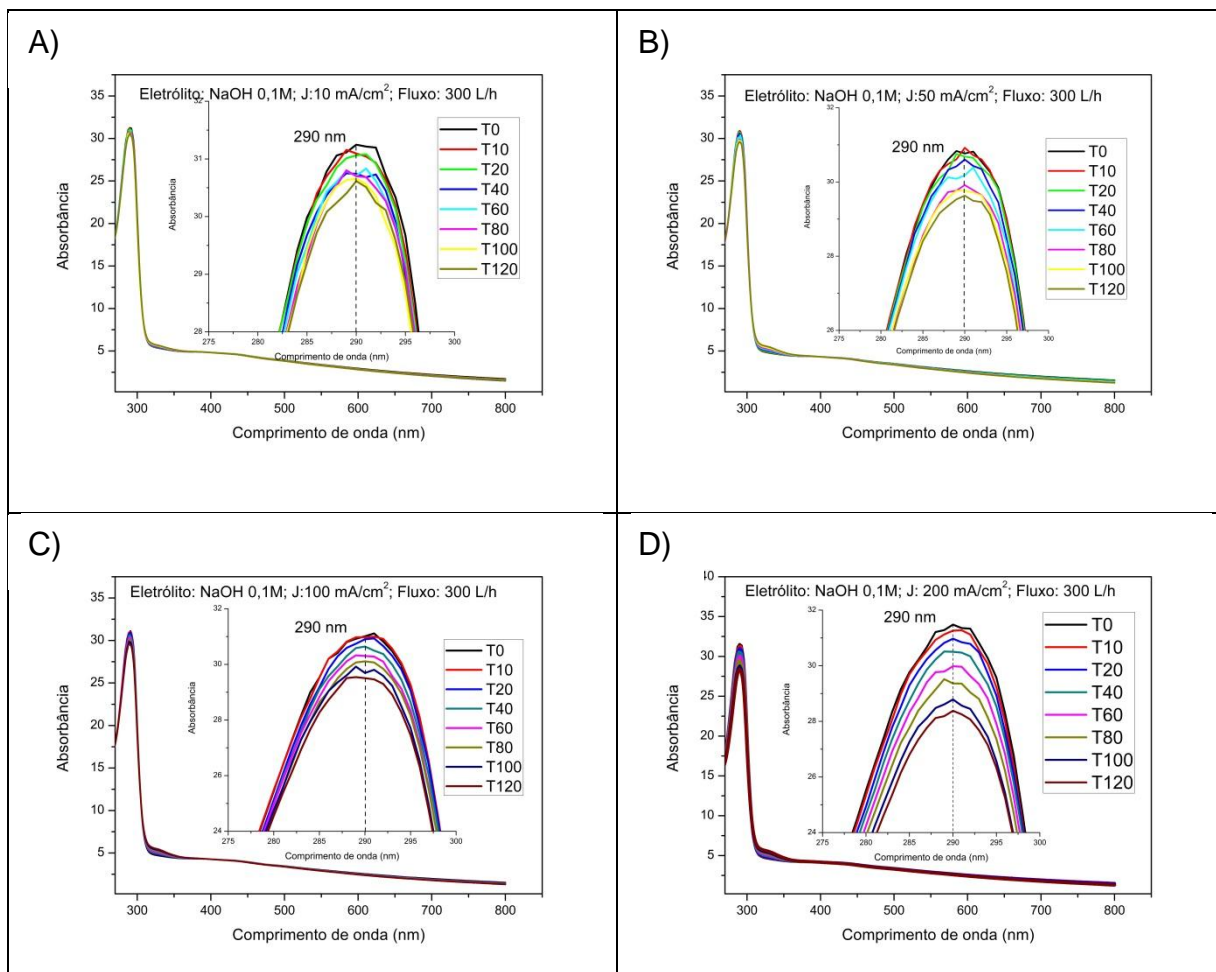


Figura 5.4. Espectros de absorção da degradação do carbofurano em meio básico. A) 10 mA/cm²; B) 50 mA/cm²; C) 100 mA/cm²; D) 200 mA/cm²

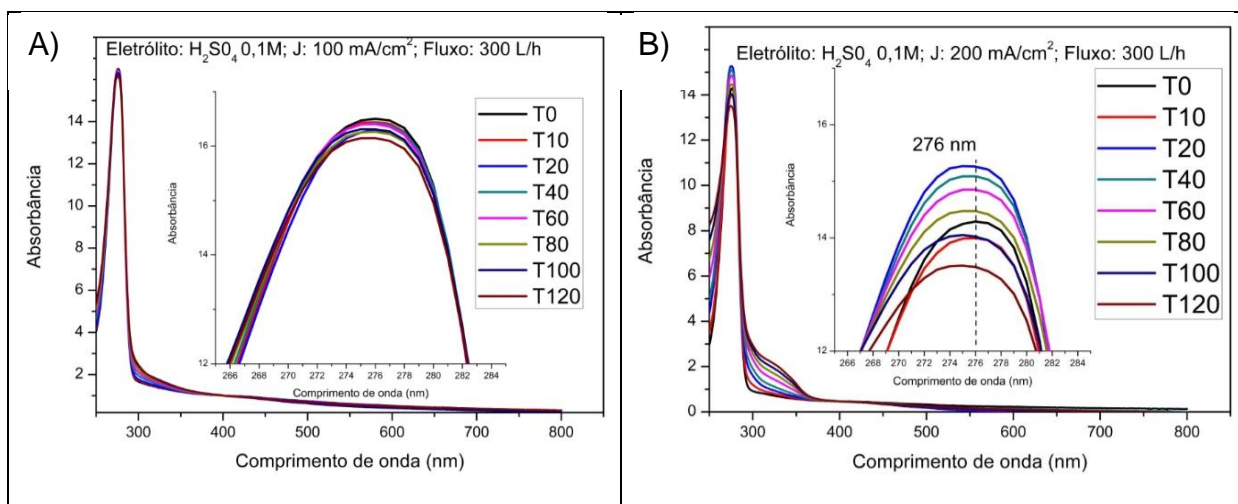


Figura 5.5. Espectros de absorção da degradação do carbofurano em meio ácido. A) 100 mA/cm²; B) 200 mA/cm²

Observando as figuras, em todas as densidades de corrente independente do eletrólito ocorreu uma diminuição na intensidade das bandas de absorção em função do tempo de degradação. Observa-se uma diminuição apreciável para maiores densidades de corrente, 100 mA/cm² e 200 mA/cm². Essa redução nos picos de absorbância é atribuída à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ relacionada aos anéis aromáticos, transição definida pela presença das instaurações nesse grupo funcional que fornecem os orbitais π . O pequeno deslocamento do máximo de absorbância teórica de 275 nm para 276 nm, nos casos do meio ácido e neutro, pode ser atribuído a um possível desvio instrumental relacionado à largura da fenda no monocromador ou na possibilidade que a radiação emanada no monocromador esteja contaminada com pequenas quantidades de radiações espalhadas. O deslocamento da absorbância teórica de 275 nm para 290 nm, no caso do meio básico, corresponde a um deslocamento batocrômico ocasionado pela adição de um grupo auxócromo, figura 2.5, que no caso corresponde ao grupo -OH gerado a partir da dissociação do sal hidróxido de sódio, sendo que esse grupo -OH pode estar substituindo o hidrogênio (-H) que antes estava ligado a um carbono do anel aromático, deslocando o comprimento de onda para maiores valores como exemplificado na figura 2.6. .Através da lei de Beer-Lambert, equação 4, considerando como constante as variáveis de absorvidade molar, caminho óptico e absorbância, pode ser concluído que ocorreu a diminuição da concentração da espécie química em análise, que no caso se refere à molécula de carbofurano, indicando assim a degradação do agrotóxico ao longo do tempo de degradação. A partir dos dados obtidos, foi possível obter uma curva que relaciona a absorbância do carbofurano no tempo inicial de degradação (0 minutos) com as demais absorbâncias (10 minutos, 20 minutos, 40 minutos, 60 minutos, 80 minutos, 100 minutos e 120 minutos), figura 5.6 e 5.7 .

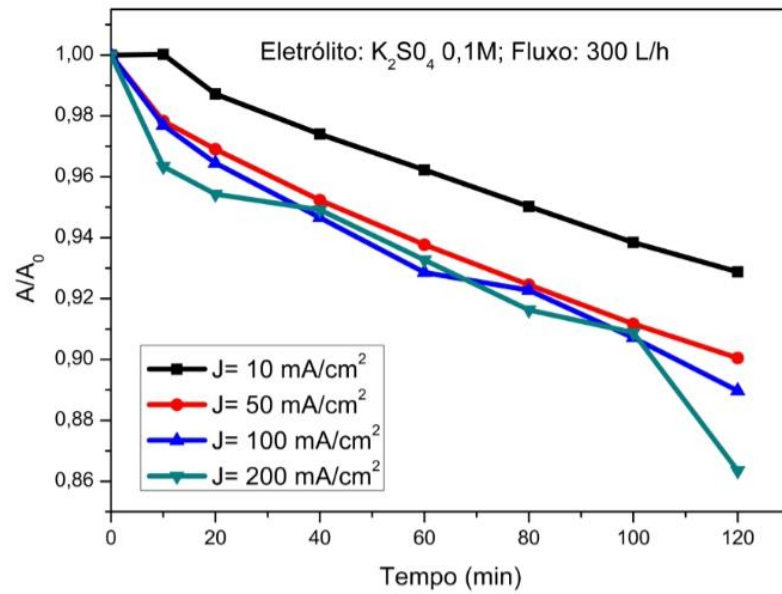


Figura 5.6. Curva de decaimento da absorvância em meio neutro.

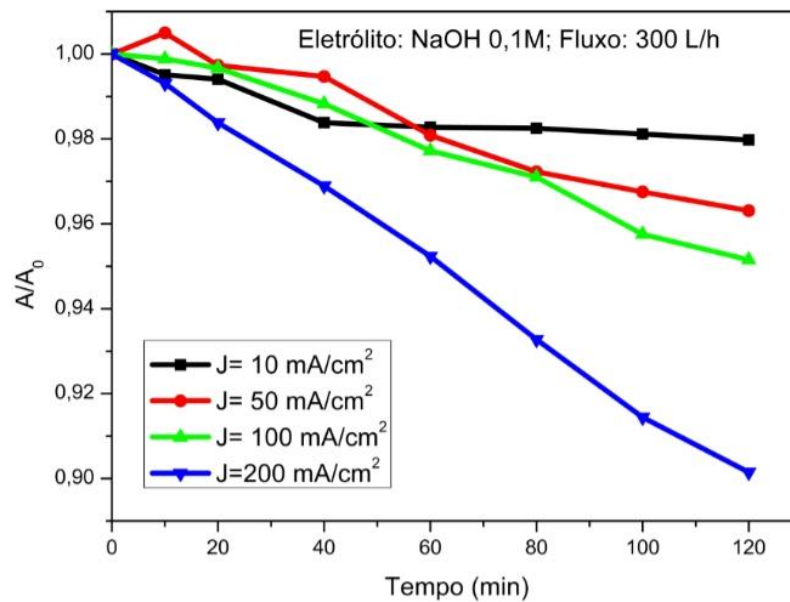


Figura 5.7. Curva decaimento da absorvância em meio básico.

A análise da figura 5.6 e 5.7, reitera com a afirmação da diminuição apreciável na intensidade da banda de absorção do carbofurano para maiores densidades de correntes, 100 mA/cm^2 e 200 mA/cm^2 , que pode ser relacionado ao fornecimento de um maior potencial elétrico que causará a hidrólise da água ocorrendo oxidação da molécula de carbofurano, sendo aceitável neste caso a possibilidade de formação do 3-hidroxicarbofurano conforme mecanismo de degradação proposto na figura 2, e fornecimento de energia para a quebra das ligações na molécula. Foi constatado que em meio neutro ocorreu uma redução de 13,6% no pico máximo de absorbância do carbofurano na densidade de corrente de 200 mA/cm^2 enquanto que em 10 mA/cm^2 essa redução foi 7,1 %. No meio básico ocorreu uma redução de 9,8 % no pico máximo de absorbância do carbofurano na densidade de corrente de 200 mA/cm^2 enquanto que em 10 mA/cm^2 essa redução foi 2,0 %. Comparando estes dois resultados, pode-se concluir que ocorre uma maior eficiência na degradação da molécula de carbofurano em meio neutro tanto para maiores e menores densidades de corrente. No caso do meio ácido o gráfico de decaimento de absorção não foi plotado, pois ocorreu uma formação de uma banda intensa na região de 300 a 350 nm cuja intensidade da banda aumenta com o tempo de degradação, figura 5.8, levando ao deslocamento do pico máximo de absorção característico do carbofurano para maiores valores de absorção, conforme pode ser observado na figura 5.5-B. A formação de uma banda nessa região pode representar a formação de compostos intermediários no processo de degradação do carbofurano, figura 2.2.

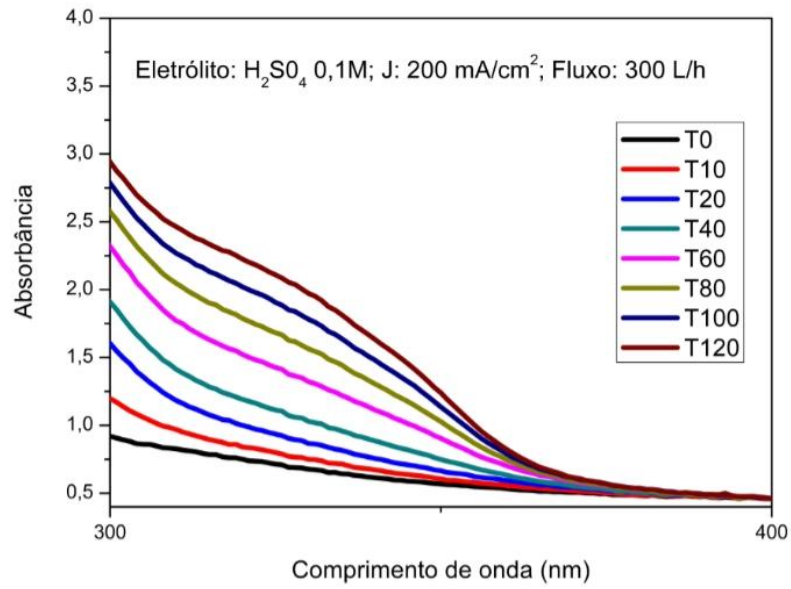


Figura 5.8. Formação de banda de absorbância no espectro de absorção da degradação do carbofurano em meio ácido.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento deste presente trabalho foi muito gratificante em termos de conhecimento adquirido e do contato com o ambiente de pesquisa, das metodologias científicas e do aprendizado das técnicas de caracterização.

Como próximo passo, podem ser realizadas análises em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), para identificação dos intermediários no processo de degradação do carbofurano, além da análise de Carbono Orgânico Total (COT) para observação da taxa de mineralização. Como foi mínima a redução do pico máximo de absorvância nos testes realizados, deve ser reconsiderada a metodologia de trabalho, ora aumentando o tempo de degradação, diminuindo a concentração do carbofurano em solução ou diminuindo a vazão eletrólito a fim de obter melhores resultados. Outros objetivos podem ser a realização de degradações de outros agrotóxicos ou efluentes no reator de fluxo.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- [1] Disponível em: < http://4ccr.pgr.mpf.mp.br/institucional/grupos-de-trabalho/gt-transgenicos/documentos-diversos/palestras-e-apresentacoes/dossieabrasco_01.pdf> Acesso em: 13 jun. 2014.
- [2] Disponível em: < http://4ccr.pgr.mpf.mp.br/atuacao/encontros-e-eventos/cursos/coloquio-tratados-internacionais-em-materia-ambiental/Anexo_1_Substancias_Convencao_Roterda.pdf> Acesso em: 13 jun. 2014.
- [3] Disponível em: < <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/778da6004745759c839bd73fbc4c6735/C06++Carbofurano.pdf?MOD=AJPERES>> Acesso em: 14 de jun. 2014.
- [4] 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 *Oryzophagus Oryzae*, Taubate, São Paulo, Brasil. Arq. Inst. Biol., São Paulo, v.80, n. 1, p. 125-128, jan/mar., 2003.
- [5] FERNANDO, CH. 1993. Rice-field ecology and fish culture an overview. *Hydrobiologia*, vol. 259, p. 91-113.
- [6] KHUNTONG, S., et al. Adsorption kinetics of carbamate pesticide in rice field soil. *EnvironmentAsia*, Tailândia p.20-28, 2010.
- [7] MAHALAKSHMI, M., et al. Photocatalytic degradation of carbofurano using semiconductor oxides, *ELSEVIER/JHAZMAT*, India, p. 240-245, 2007.
- [8] ALEGRE, Marcela D. Eletrodos de diamante de titânio para aplicação em limpeza de efluentes. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2010.
- [9] SHACKELFORD, James F. *Ciência dos Materiais*. 6. ed. São Paulo: Artliber Ltda, 2008. P. 393-394.
- [10] LANGE, L. C. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo oxidativo avançado empregando reagente Fenton. *Eng. Sanit. Ambient.*, Minas Gerais, vol. 11, n. 2, p. 175-183, abr/jun., 2006.
- [11] SALAZAR, R. F. S. Aplicação de processo oxidativo avançado (POA) como pré-tratamento de efluente de laticínio para posterior tratamento biológico. USP/EEL, Lorena, 2009.

- [12] MIGLIORINI, Fernanda L. Produção e caracterização de eletrodos de diamante dopados com boro crescidos sobre titânio, aplicados na degradação de corante têxtil. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.
- [13] PERES, O. M. R. Apostila módulo 1 Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis). UNIOESTE.
- [14] SANTOS, D. N., et al. Espectroscopia na região do ultravioleta/visível. Universidade Federal do Pará, Belém, nov. 2010.
- [15] NASCIMENTO, Eduardo C. do. Crescimento de filme de diamante micro e nanocristalino dopado com nitrogênio por HFCVD. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.