



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

COLABORADOR

Msc. Leonardo Iusuti de Medeiros (LAS/CTE/INPE)

Julho de 2011

RESUMO

O presente trabalho tem 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 preservação ambiental é um tema de grande impacto científico e tecnológico, largamente abordados em todas as conferências e convenções que diz respeito ao uso e à disponibilização de água potável no mundo. Sabe-se também que o arroz é um dos produtos de maior consumo no mundo, além de ter grande importância econômica para os países em desenvolvimento. Obteve-se através deste estudo o número de unidades agropecuárias produtoras de arroz no Estado de São Paulo, bem como a área cultivada e as regiões que mais se destacam nesta cultura. Neste estudo constatou-se também que o agrotóxico Carbofurano, largamente utilizado no controle de pragas da cultura do arroz, foi indicado na Convenção de Estocolmo (da qual o Brasil é signatário) como sendo um poluente orgânico persistente (POP). Com base nesta informação, definiu-se que a técnica para degradar o Carbofurano, será a utilização do eletrodo de diamante dopado com Boro (DDB) via POA. Durante o processo as reações de oxi-redução ocorrem geralmente em temperatura ambiente e são utilizadas para converter os poluentes orgânicos em CO₂, H₂O e minerais, processo esse denominado mineralização.

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

ABSTRACT

The present work has as main objective the study of the mechanism of degradation of pesticides used in rice cultivation under flooded through the use of advanced oxidation processes (AOP). Environmental protection is a subject of great scientific and technological impact, widely covered in all conferences and conventions concerning the use and availability of drinking water in the world. It is also known that rice is a product of higher consumption in the world, besides having great economic importance to developing countries. Was obtained through this study the number of factory farms producing rice in the State of São Paulo, as well as the cultivated area and the regions that stand out most in this culture. This study also contacted the pesticide Carbofuran, widely used for controlling pests of rice, was nominated to the Stockholm Convention (of which Brazil is a signatory) as a persistent organic pollutant (POP). Based on this information, it was decided that the technique to degrade carbofuran, the electrode will be the use of boron-doped diamond (BDD) via AOP. During the redox reactions usually occur at room temperature and are used to convert organic pollutants to CO₂, H₂O and minerals, a process called mineralization.

Keywords: Persistent organic pollutants, Carbofuran, advanced oxidation processes.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	5
1.1 Convenção de Estocolmo.....	6
1.2 Carbofurano.....	7
1.3 Plantações no Estado de São Paulo.....	9
1.4 Processo Oxidativo Avançado.....	10
2 OBJETIVOS.....	11
3 METODOLOGIA DO PROCESSO.....	12
3.1 Eletrodo de diamante.....	12
4 CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	14
5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	15

1 INTRODUÇÃO

Muito tem se falado sobre a verticalização do uso do solo para produzir mais alimentos ao mundo e do aumento na rentabilidade do produtor rural, isto tudo aliado à diversificação de culturas.¹ 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 as 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 2009/2010.² 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

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

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

Paralelamente a essa produção, encontra-se o problema de destruição do meio ambiente devido à vários fatores, dentre os quais se encontram o acúmulo de agrotóxicos e outras substâncias químicas, lançadas indiscriminadamente à 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

1.1 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”.²

Desde 16 de Junho de 2004 quando o Brasil retificou 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.⁴

Dentre os doze POP's identificados, está o Carbofurano, um agrotóxico muito utilizado nas plantações de arroz de cultivo irrigado. Pioneiro desta tecnologia é o presente trabalho nas águas residuais das áreas de plantio de arroz no Vale. O Vale 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.

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

Fonte : Ministério da Agricultura.⁵

1.2 CARBOFURANO

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

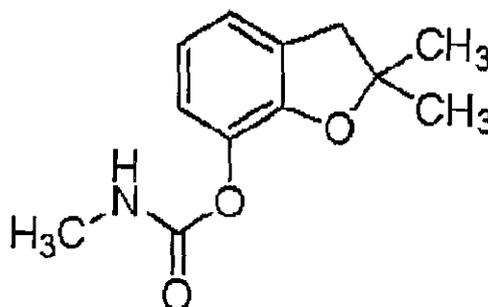


Figura 1: Estrutura do Carbofurano

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

Fonte : Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa

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

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.⁸

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 que trata da prestação de assistência técnica aos países em desenvolvimento e aos países com economia em transição, com o objetivo de implementar as obrigações decorrentes da Convenção e, para tanto, 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.

1.3 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.

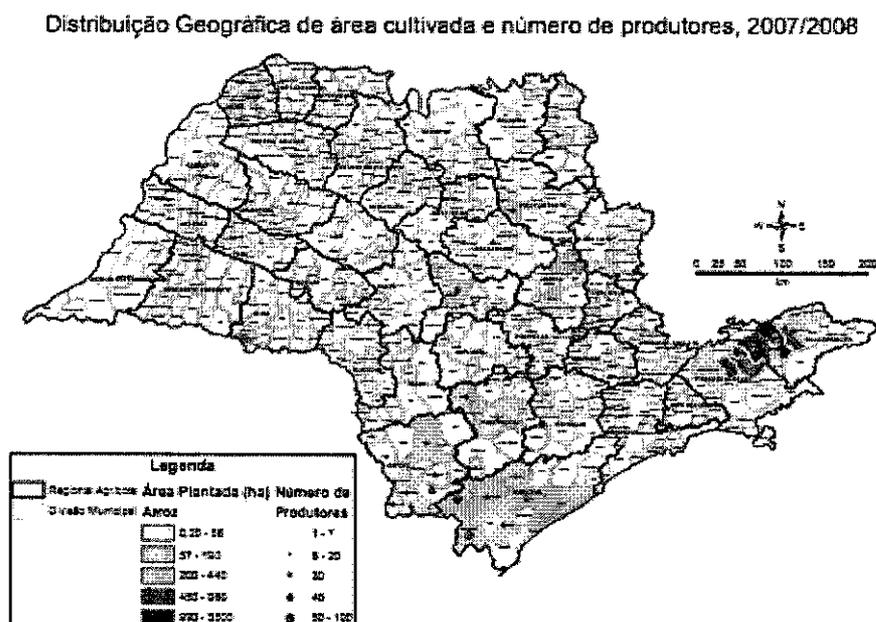


Figura 2: Mapa de distribuição geográfica do Estado de São Paulo.

Fonte : Secretaria de Agricultura e Abastecimento do Estado de São Paulo.⁹

Segundo BEATI, 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.¹³

1.4 PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO

Os métodos convencionais de purificação de água, que geralmente consistem de reações de adsorção dos poluentes em carvão ativado, não são eficazes no tratamento de POP's. Por isso o presente trabalho se utiliza de uma excelente ferramenta, o Processo Oxidativo Avançado, 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.

A grande maioria dos POA's são processos eletroquímicos que ocorrem à temperatura ambiente, e geram compostos altamente reativos com elevado potencial de oxi-redução. Podem ser aplicados a diversos meios, sejam eles concentrados ou diluídos.

O processo de tratamento de efluentes via eletroquímica apresenta a grande vantagem de não necessitar da adição de produtos químicos para que a reação ocorra, uma vez que o seu principal reagente é o elétron. Quimicamente falando, as reações de oxi-redução envolvem a transferência de elétrons entre os reagentes. E segundo JARDIM (2004), sob uma ótica do tratamento de efluentes e remediação dos solos contaminados, a oxidação química é uma forma de transformar moléculas indesejáveis em compostos que possam ser melhor assimilados pela natureza.¹⁴

Toda esta atenção dispensada em torno do tratamento das águas reside no fato de que aproximadamente 70% do território terrestre é coberto 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.¹⁵

A grande vantagem é que o processo é limpo e não seletivo, ou seja, pode degradar diversos compostos, e seus possíveis intermediários, independentemente da presença de outros, além de não necessitar da adição de novos compostos químicos.

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.

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) baseiam-se na geração de radicais livres Hidroxila ($\text{OH}\cdot$). As reações de oxi-redução que ocorrem no POA, geralmente ocorrem em temperatura ambiente e serão utilizadas para converter os poluentes orgânicos persistentes em CO_2 , H_2O e sais inorgânicos.

Os radicais hidroxila gerados são altamente reativos e podem dar início às reações redox por meio de hidrogenação ou por meio de adição de um átomo após a quebra de uma ligação π .

É vasta a lista de compostos químicos com potencial oxidativo alto e que podem ser utilizados para o tratamento de efluentes, contudo para gerar a Hidroxila, existem algumas técnicas que combinam Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) com radiação UV, ou Ozônio (O_3) com radiação UV, ou ainda Ozônio (O_3) com Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2).

2 OBJETIVOS

O presente projeto tem como objetivo principal o estudo do mecanismo das degradações utilizando células eletroquímicas, dotadas de eletrodos de diamante dopado com Boro. A eficácia do processo dependerá de diversos fatores e poderá inclusive ser avaliada mediante a análise dos intermediários formados nas reações de óxido-redução.

Utilizar-se-á eletrodos de diamante dopados com boro crescidos sobre substrato de titânio, obtidos em reator tipo HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) no grupo DIMARE / LAS – INPE.

Para conseguir alcançar o objetivo serão aplicadas técnicas eletroquímicas, como voltametria cíclica e voltametria linear para caracterizar os eletrodos Ti/diamante, a fim de averiguar seu desempenho na eletrodegradação de agrotóxicos utilizado 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.

Os eletrodos de diamante dopados com Boro possuem uma vasta aplicação devido à grande faixa de potencial de trabalho, em torno de 5,4 eV, o que possibilita sua utilização em diversos projetos.

3 METODOLOGIA DO PROCESSO

O desenvolvimento do trabalho será feito mediante o crescimento do filme de diamante sobre o substrato de titânio poroso, 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 da fase vapor, geralmente ativada por filamento quente de tungstênio. Após a elaboração dos eletrodos de diamante, será realizada a construção da célula eletroquímica onde serão realizadas as degradações em nível de teste de bancada. E finalmente, porém não menos importante, serão feitas as análises para quantificar e validar o método.

3.1 Eletrodos de diamante

O diamante por suas características estruturais e por seu tipo de ligação é um material isolante, mas quando adicionam-se átomos de Boro de maneira substitucional nos interstícios de seus grãos, ele se torna um material semicondutor de banda larga com baixa corrente de fundo. Essa característica se deve à lacuna formada pelo fato de o átomo de Boro possuir apenas três elétrons de valência. O crescimento do filme de diamante é feito sobre uma amostra de Titânio tratado previamente com pó de diamante, cuja granulometria é de 0,25 μ m, em um processo conhecido como "seeding" ou semeadura. A finalidade do "seeding" é criar sítios de nucleação na superfície do material.

O processo ocorre, sob pressão menor que a atmosférica, em um reator do tipo HFCVD, onde a deposição química ocorre na forma de vapor. O mecanismo se inicia quando moléculas do reagente passam por regiões de

ativação próximas aos filamentos quentes e geram compostos altamente reativos que iniciam o processo.

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.

Os eletrodos serão analisados pelas técnicas de caracterização morfológica e estrutural, utilizando Espectroscopia Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.2. Caracterização MEV e Raman dos Eletrodos de Diamante Dopados.

O eletrodo de diamante que será utilizado nas degradações foi obtido por deposição durante 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 ambos.

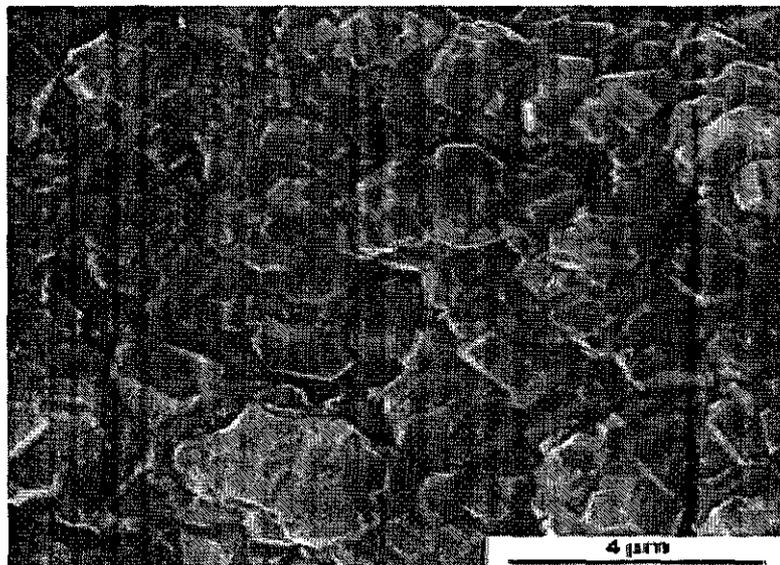


Figura 3: MEV do filme de diamante dopado com boro.

Os espectros de espalhamento Raman, para filmes DDB, mostraram a presença da linha característica do diamante em 1332 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 diamante¹⁸.

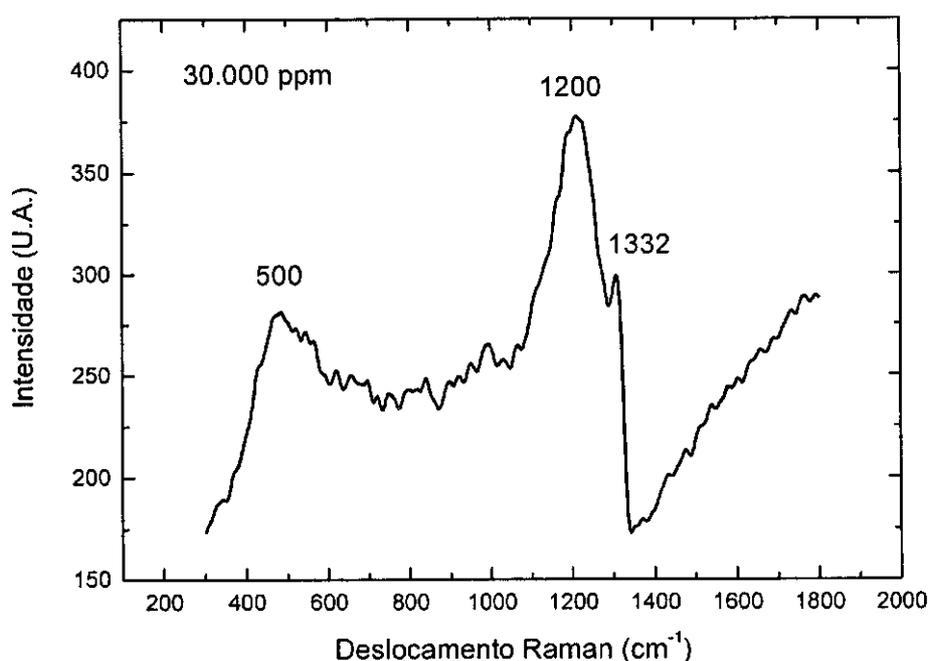


Figura 4: Espectro Raman do filme DDB obtido.

4 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O trabalho de iniciação científica está sendo desenvolvido no LAS, localizado no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais na área de Eletroquímica.

É importante ressaltar que a utilização dos eletrodos de diamante dopados com boro ilustram 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 agrotóxicos.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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.
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. Disponível em :
<http://www.acpo.org.br/campanhas/pops/convencao_vigor.htm>
Acesso em : 27/04/2011 , às 10:23hs.
5. Disponível em :
<http://www.agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/lap_produto_form_detalh_e_cons?p_id_produto_formulado_tecnico=5252&p_tipo_janela=NEW>
Acesso em : 05/06/2011 às 14:07hs.
6. 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.
7. BEATI, A.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.

8. Disponível em :

<<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/> >>>>

Acesso em : 08/06/2011 às 15:53hs.

9. 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.

10. 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.

11. Disponível em:

<<http://cnpaf.embrapa.br/arroz/pragasedoenças/index.htm>>

Acesso em : 27/04/2011 às 10:56hs.

12. Disponível em :

<http://www.inpev.org.br/destino_embalagens/unidades_recebimento/unidades_recebimento.asp>

Acesso em : 03/05/2011 às 10:56hs.

13. Disponível em : <<http://agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/arroz/arvore/CONT000fohgb6co02wyiv8065610dc21s9ti.html>>

Acesso em : 23/05/2011 às 09:11hs.

14. JARDIM, W.F.; Canela, M.C.; Caderno temático 1 : Fundamentos da Oxidação Química no tratamento de efluentes e remediação dos solos. Campinas : 2004.

15. TEIXEIRA, C.P.A.B., Jardim, W.F. Caderno temático 3: Processos Oxidativos Avançados . Conceitos Teóricos. Campinas: 2004.

16. 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.

17. DA SILVA, C. L., et al. PREVISÃO AMBIENTAL DA DISTRIBUIÇÃO DOS PESTICIDAS APLICADOS NA CULTURA DO ARROZ, Curitiba, 2007.

18. 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.