



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA INTEGRADO PARA
DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS E GERAÇÃO DE
ENERGIA**

ANDRÉIA PEITER

TOLEDO – PARANÁ – BRASIL

2015



Estado do Paraná

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ - Unioeste
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS - PPGCA

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA INTEGRADO PARA DEGRADAÇÃO DE AGROTÓXICOS E GERAÇÃO DE ENERGIA

ANDRÉIA PEITER

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Unioeste/*Campus* Toledo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais.

Orientador: Dr. Cleber Antonio Lindino
Co-orientador: Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti

JULHO/2015

Toledo – PR

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

P379d Peiter, Andréia
Desenvolvimento de sistema integrado para degradação de
agrotóxicos e geração de energia / Andréia Peiter. -- Toledo, PR : [s. n.],
2015.
38 f. : il.(algumas color.), figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino
Coorientador: Prof. Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti
Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Universidade
Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de Engenharias
e Ciências Exatas.

1. Ciências ambientais - Dissertações 2. Agrotóxicos 3. Degradação
ambiental 4. Energia - Fontes alternativas 5. Fotodegradação 6.
Fotocatálise 7. Efluente - Tratamento 8. Solos - Uso - Aspectos
ambientais I . Lindino, Cleber Antonio, orient. II. Bariccatti, Reinaldo
Aparecido, coorient. III. T.

CDD 20. ed. 363.7384
628.16846

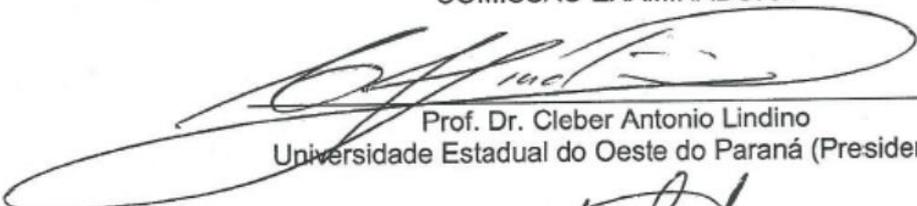
FOLHA DE APROVAÇÃO

ANDRÉIA PEITER

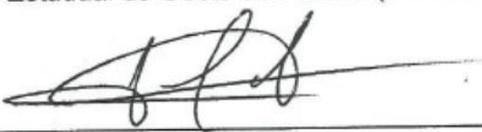
“Desenvolvimento de sistema integrado para degradação de agrotóxicos e geração de energia”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Ciências Ambientais – Nível Mestrado, do Centro de Engenharias e Ciências Exatas, da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências Ambientais, pela comissão examinadora composta pelos membros:

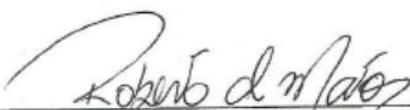
COMISSÃO EXAMINADORA



Prof. Dr. Cleber Antonio Lindino
Universidade Estadual do Oeste do Paraná (Presidente)



Prof. Dr. Helton José Alves
Universidade Federal do Paraná



Prof. Dr. Roberto de Matos
Universidade Estadual do Oeste do Paraná



Prof. Dr. Nyamien Yahaut Sebastien
Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Aprovada em: 27 de julho de 2015.

Local da defesa: Auditório do GERPEL – UNIOESTE/*campus* de Toledo.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida.

Aos meus pais Alceu (in memoriam) e Leonir, meu infinito agradecimento pelo apoio, exemplo e amor. As minhas irmãs Márcia e Tatiana meu agradecimento especial pela amizade, carinho, amor e apoio.

Ao Evandro, por ser tão importante em minha vida. Agradeço pelo amor, compreensão, cumplicidade e auxílio em todos os momentos.

Ao professor Dr. Cleber Antonio Lindino pela orientação, confiança, apoio e disponibilidade em sempre me ajudar.

Ao professor Dr. Reinaldo Aparecido Bariccatti pela coorientação e apoio.

Ao Dr. Roberto de Matos por todo o apoio e auxílio na execução desse trabalho.

Ao Professor Dr. Nyamien Yahaut Sebastien pelo auxílio nas análises ecotoxicológicas.

Ao professor Dr. Augusto Celso Antunes da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) e a Tanna E. R. Fiuza pelo auxílio na caracterização dos materiais.

À Caroline Ribeiro pelo auxílio na caracterização do material.

À Coodetec por ceder as amostras dos agrotóxicos e a equipe do laboratório de solos por todo apoio durante o mestrado. Ao Tião pelo auxílio com placas de cobre.

A todos os professores do programa de mestrado que de alguma forma contribuíram para minha formação.

Aos colegas de mestrado por todos os momentos especiais.

“Na convivência, o tempo não importa.
Se for um minuto, uma hora, uma vida.
O que importa é o que ficou deste minuto,
desta hora, desta vida...
Lembra que o que importa
... é tudo que semeares colherás.
Por isso, marca a tua passagem,
deixa algo de ti,...
do teu minuto,
da tua hora,
do teu dia,
da tua vida.”
(Mário Quintana)

A todos que participaram desse momento, mesmo que por um minuto, uma hora, uma vida, meu eterno agradecimento!

SUMÁRIO

1 LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	4
2 LISTA DE FIGURAS	6
3 LISTA DE TABELAS	7
4 INTRODUÇÃO GERAL	8
5 RESUMO.....	10
6 ABSTRACT	11
7 INTRODUÇÃO	12
8 MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
8.1 Preparo do eletrodo de trabalho.....	18
8.2 Caracterização do eletrodo de trabalho.....	18
8.3 Preparo da solução do herbicida Aminol 806 [®]	18
8.4 Preparo da solução do inseticida Connect [®]	19
8.5 Testes fotocatalíticos	19
8.6 Ensaio toxicológicos	20
9 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	20
9.1 Preparo do eletrodo de trabalho.....	20
9.2 Caracterização do eletrodo de trabalho	21
9.3 Testes fotocatalíticos.....	27
9.4 Degradação do herbicida Aminol 806 [®]	29
9.5 Degradação do inseticida Connect [®]	32
9.6 Ensaio toxicológicos	33
9.7 Aplicação do sistema em batelada.....	34
10 CONCLUSÃO	34
11 REFERÊNCIAS	35

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

2,4-D – Ácido 2,4-diclofenoxiacético

ADAPAR – Agência de Defesa Agropecuária do Paraná

Ag – Prata

AgCl – Cloreto de Prata

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BC – Banda de Condução

BV – Banda de Valência

$C_8H_5KO_4$ – Hidrogenoftalato de Potássio

CdS – Sulfeto de Cádmi

CE₅₀ – Concentração efetiva média

CL₅₀ – Concentração letal média

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CO₂ – Dióxido de Carbono

Cu – Cobre

CuO – Óxido de Cobre (II)

Cu₂O – Óxido de Cobre (I)

Cu(OH)₂ – Hidróxido de Cobre (II)

CV – Coeficiente de Variação

DQO – Demanda Química de Oxigênio

DRX – Difractometria de Raios-X

e⁻ – Elétron

EDS – Espectroscopia de Energia Dispersiva

h⁺ – Lacuna Positiva

H⁺ – Íon Hidrogênio

H₂O – Água

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

KCl – Cloreto de Potássio

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo

MFC – Célula de combustível microbiana (do inglês Microbial Fuel Cell)

Na₂SO₄ – Sulfato de Sódio

NH₃ – Amônia

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ – Persulfato de amônio

NaOH – Hidróxido de Sódio

O^\cdot – Oxigênio Radicalar

O^- – Íon Oxigênio

O_2^\cdot – Íon Radical Superóxido

O_2 – Fórmula Molecular do Oxigênio

OH^\cdot – Radical hidroxila

PFC – Célula de combustível fotocatalítico (do inglês Photocatalytic Fuel Cell)

pH – Potencial Hidrogeniônico

POA's – Processos Oxidativos Avançados

Pt – Platina

SINDIVEG – Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal

Ti – Titânio

TiO_2 – Dióxido de Titânio

UV – Ultravioleta

W – Tungstênio

WO_3 – Trióxido de Tungstênio

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do herbicida 2,4-D.....	13
Figura 2. Estrutura química da Beta-ciflutrina.....	14
Figura 3. Estrutura química do Imidacloprido.....	14
Figura 4. Mecanismo da fotocatalise heterogênea.....	16
Figura 5. Estrutura do sistema no fotoreator.	19
Figura 6. MEV da superfície do eletrodo de trabalho (a) e espectros de EDS para as áreas (b) (c) (d) analisadas.....	22
Figura 7. Espectro Raman do CuO.....	23
Figura 8. Raman do eletrodo de trabalho. Eletrodo sem aplicação (a) e eletrodo utilizado na degradação do inseticida (b)	24
Figura 9. Raman do eletrodo de trabalho. Eletrodo sem aplicação (a) e eletrodo utilizado na degradação do herbicida (b).....	24
Figura 10. Imagem do eletrodo de trabalho antes da degradação (a) e após a degradação com o inseticida (b). Aumento de 20 x e 3000 x.....	25
Figura 11. Imagem do eletrodo de trabalho antes da degradação (a) e após a degradação com o herbicida (b). Aumento de 20 x e 3000 x.....	26
Figura 12. Difratoograma do CuO.....	26
Figura 13. Curva amperométrica da resposta do sistema integrado, utilizando solução de hidrogenoftalato de potássio.....	27
Figura 14. Estabilidade do sistema frente à solução de hidrogenoftalato de potássio.....	28
Figura 15. Estabilidade do eletrodo de trabalho com radiação (A) e sem radiação ultravioleta (B)	29
Figura 16. Degradação do 2,4-D utilizando catalisador Cu/CuO em pH 2,0 (verde), 8,0 (preto), 10,0 (vermelho), 12,0 (azul) e controle (rosa).....	30
Figura 17. Variação da corrente versus tempo em diferentes pHs para a solução de 2,4-D	31
Figura 18. Espectro da degradação do inseticida Connect [®]	32
Figura 19. Decaimento exponencial da degradação do Connect [®]	33
Figura 20. Sugestão de aplicação em batelada do sistema de degradação	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Proporção entre átomos de Cu e O.....	22
Tabela 2. Atribuições para o espectro Raman do CuO comparado à literatura.....	23

INTRODUÇÃO GERAL

A crescente demanda dos recursos hídricos e, em contrapartida, seu início de escassez e contaminação em virtude do uso indiscriminado, nortearam a preocupação em recuperar o padrão de qualidade das águas. A geração de resíduos provenientes das atividades agrícolas tem fortalecido o comprometimento dos mananciais devido, principalmente, ao elevado grau de complexidade e dificuldade de degradação das moléculas que são lançadas no ambiente.

Diversos fatores contribuem para elevar a contaminação dos recursos naturais, como, por exemplo, a tríplice lavagem das embalagens de agrotóxicos, que muitas vezes é executada de forma errônea, e o contaminante é despejado diretamente no corpo hídrico. Ademais, a forma de aplicação (principalmente por via aérea) desses produtos além de atingir a área desejada, distribuem-se no ambiente, causando risco para a saúde das pessoas e também contaminado o ambiente.

Hoje, dificilmente será possível manter a agricultura sem aplicação de algum tipo de agroquímico, como, por exemplo, inseticidas e herbicidas, porém, alternativas podem ser instituídas para minimizar seus efeitos, como rotação de culturas, sistemas de plantio direto e agricultura de precisão, promovendo a redução da quantidade de produto aplicado. Outro meio que é suscetível a essa contaminação é o solo, que pode agir como canal direto para o escoamento desses produtos para as águas subterrâneas. Os agrotóxicos, além da contaminação do ambiente, são prejudiciais também à saúde humana e animal pela exposição direta e indiretamente pela ingestão de alimentos contaminados.

Diversos esforços estão sendo desenvolvidos para assegurar a manutenção da vida e integrá-la com sistemas sustentáveis que permitam a utilização da água e do solo de forma responsável. A água, além do uso para consumo é utilizada também para a geração de energia elétrica, porém, esses sistemas já estão ameaçados pela drástica redução da disponibilidade de água e deficiência no seu aproveitamento.

Em função dos problemas relacionados ao uso de agrotóxicos, em especial a contaminação do solo e da água e, também, a necessidade de instaurar novas fontes de geração de energia, esse trabalho tem como objetivo selecionar e testar materiais de baixo custo e alta eficiência para desenvolver um sistema que seja

sustentável, promova a degradação de agrotóxicos concomitantemente à geração de energia elétrica.

RESUMO

PEITER, A. Desenvolvimento de Sistema Integrado para Degradação de Agrotóxicos e Geração de Energia. 2015. 38 p. Dissertação (Mestrado) – UNIOESTE – Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo –PR.

Preparado de acordo com as normas da revista Environmental Science & Technology (ES&T).

Em função da demanda por processos que minimizem os impactos ambientais gerados por resíduos, sistemas eficientes que possibilitem a degradação desses compostos e permitam sua utilização como fonte alternativa para geração de energia renovável são cada vez mais requeridos. A crescente produção de alimentos para suprir as necessidades da população mundial tem incentivado o emprego de agroquímicos com o objetivo de assegurar a produtividade nas lavouras. Cada vez mais aumenta o uso de inseticidas para o controle de pragas e herbicidas para o controle de ervas daninhas, pois há carência de um controle efetivo que inclua novas estratégias de produção. Técnicas como rotação de cultura, introdução do sistema de plantio direto e utilização de inseticidas verdes (inseticidas naturais) propiciam uma agricultura mais sustentável e reduzem os impactos causados ao ambiente. Nesse contexto, o presente trabalho apresenta uma alternativa de desenvolvimento de um sistema integrado para remediação de ambientes contaminados com geração simultânea de energia elétrica. Os materiais foram preparados a partir de reagentes e metais acessíveis, os quais reduzem os custos e contribuem para um processo mais limpo, sem a ação de aditivos orgânicos. Devido ao alto potencial oxidante dos radicais hidroxila gerados por meio do par elétron-lacuna ($e^- + h^+$) em semicondutores, foi possível degradar os compostos orgânicos utilizados no sistema. Os resultados mostraram que a geração de corrente em uma área de 6,9 cm² foi de 193,37 μ A na degradação do padrão hidrogenoftalato de potássio, utilizando eletrodo de Cu/CuO como fotocatalisador. Os agrotóxicos Aminol 806[®] e Connect[®] foram degradados com percentual de 54,46% e 21,02%, respectivamente, após 1 hora e 30 minutos no sistema, sob radiação ultravioleta. A degradação de contaminantes orgânicos e simultânea geração de energia no sistema integrado prevê uma forma autossustentável de tratamento de efluentes e recuperação de energia, sendo possível sua utilização em grande escala.

PALAVRAS-CHAVE: Fotodegradação; Fotocatalisador; Aminol 806[®]; Connect[®]; Cu/CuO.

ABSTRACT

According on the demand for processes that minimize the environmental impact generated by waste, efficient systems that make possible the degradation of these compounds and allow its use as an alternative source for renewable energy generation are increasingly required. The increasing food production to meet the needs of the world population has encouraged the use of agrochemicals in order to ensure productivity in crops. The use of insecticides is increasing to control pests and herbicides for weed control, because there is a lack of effective control that includes new production strategies. Techniques such as crop rotation, no-till system introduction and use of green pesticides (natural insecticides) provide a more sustainable agriculture and reduce impacts to the environment. In this context, this work presents an alternative development of an integrated system for remediation of environments contaminated with simultaneous generation of electricity. The materials were prepared from reagents and accessible metals, which reduce costs and contribute to a clean process, without the addition of organic additives. Due to the high oxidizing potential of hydroxyl radicals generated by the pair electron-hole ($e^- + h^+$) in the semiconductors, was possible to degrade the organic compounds used in the system. The results showed that the generation of current in an area of $6,9 \text{ cm}^2$ was $193,37 \text{ uA}$ in potassium hydrogen phthalate degradation, using Cu/CuO electrode as a photocatalyst. The Aminol[®] and Connect[®] pesticides have been degraded at a percentage of 54,46% and 21,02%, respectively, after 1 hour and 30 minutes in the system, under ultraviolet radiation. The degradation of organic contaminants and simultaneous power generation of energy in integrated system provides a self-sustaining form of wastewater treatment and energy recovery, being possible its use on a large scale.

KEYWORDS: Photodegradation; Photocatalyst; Aminol[®]; Connect[®]; Cu/CuO.

INTRODUÇÃO

Uma das grandes necessidades da sociedade moderna é a demanda por processos que venham a remediar a contaminação ambiental, que são decorrentes principalmente do mau uso dos recursos naturais disponíveis e da não conscientização ambiental. A pesquisa de novas técnicas que minimizem os impactos ambientais e que incluam fontes alternativas de geração de energia em substituição aos processos convencionais é essencial para a instituição de um sistema sustentável que minimize o agravamento desse problema.

Com o crescimento econômico e o desenvolvimento social acelerado, resíduos são gerados em grande escala e dispostos de forma incorreta, causando grave poluição ambiental¹. Em contrapartida, resíduos contendo compostos orgânicos em níveis elevados têm atraído grande interesse mundial, pois podem ser caracterizados como fontes disponíveis de energia¹. Dentre estes, pode-se destacar os agrotóxicos que têm sido utilizados em grande quantidade.

Atualmente, os agrotóxicos são considerados uma das maiores fontes de contaminação ambiental, pois apenas uma parte da quantidade aplicada é efetivamente aproveitada e o restante é distribuído no ambiente em sua composição química original ou sob a forma de seus produtos de degradação.

A expansão agrícola no Brasil foi caracterizada por diversos processos de mudanças na agricultura tradicional. A revolução verde da década de 1950, em virtude da crítica situação em que o planeta se encontrava, teve como premissa derrotar a fome da população mundial propondo a utilização intensiva de fertilizantes químicos e agrotóxicos para o controle de pragas e doenças e, também, a utilização de máquinas e implementos agrícolas para modelos extensivos de produção². A produtividade aumentou e facilitou o acesso aos alimentos, mas suas consequências ambientais nortearam a preocupação gerada sobre a insustentabilidade que essas técnicas revelaram ao longo dos anos, em especial a contaminação do ambiente pelo aumento do consumo de agrotóxicos.

Conforme o Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (SINDIVEG), as vendas de agrotóxicos elevaram-se no Brasil no ano de 2013, alcançando a quantidade de 188,2 milhões de toneladas³. A classe que obteve a maior participação nesse crescimento foi a de inseticidas, seguida dos herbicidas. O aumento da venda desses produtos justifica-se, sobretudo, pelo crescimento da área

cultivada no Brasil e pela necessidade de combate às novas pragas. No estado do Paraná, esse fato se deve principalmente a utilização desses defensivos nas culturas de soja e milho, as quais lideram as áreas agricultáveis. Em virtude do uso indiscriminado, da persistência no solo e da toxicidade, esses resíduos são encontrados no ambiente em quantidades cada vez maiores.

Dentre os herbicidas, um dos produtos que se destaca é o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) ou, comercialmente, Aminol 806[®]. Pertencente ao grupo ácido ariloxialcanóico, suas formulações a base de amina e éster são utilizadas para aplicação no período de pré ou pós-emergência de plantas infestantes (Figura 1).

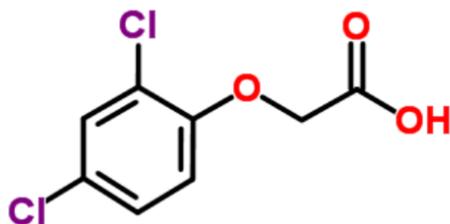


Figura 1. Estrutura do herbicida 2,4-D. Fonte: ChemSpider|Search and share chemistry⁴.

Segundo o relatório do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), entre os anos de 2000 e 2012, as vendas de agrotóxicos e afins cresceram 194,09% no Brasil, em especial na região Centro-Sul do País⁵. Ainda, no triênio de 2010 a 2012, o herbicida 2,4-D apareceu na terceira posição em relação aos dez ingredientes ativos mais comercializados, subindo para a segunda posição em 2013⁵. É classificado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) como um herbicida de toxicidade classe I (extremamente tóxico)⁶.

Outro produto disponível no mercado é o Connect[®] que é um inseticida sistêmico, do grupo químico Piretróide (Beta-ciflutrina – Figura 2) e Neonicotinóide (Imidacloprido – Figura 3). O imidacloprido se enquadra na classe toxicológica III (medianamente tóxico) e a beta-ciflutrina na classe II (altamente tóxico)⁶.

Os piretróides, derivados sintéticos das piretrinas, são ésteres tóxicos isolados das flores de *Chrysanthemum cinerariaefolium* e espécies relacionadas⁷. Ensaio laboratoriais indicam que os piretróides são muito tóxicos para abelhas, peixes, camarões e lagostas⁸. A produção agropecuária da região oeste do Paraná,

em especial o cultivo de grãos de soja, milho e trigo e, também, as atividades de suinocultura, bovinocultura de leite e avicultura, é base para o seu desenvolvimento socioeconômico. Pode-se citar ainda a piscicultura, que representa metade das 21 mil toneladas de pescados produzidas em todo o Estado⁹. Muitos viveiros de peixes são encontrados nas proximidades das plantações, nas quais, são utilizados inseticidas para o controle de pragas, o que favorece a contaminação. Os neonicotinóides são sintetizados a partir da molécula de nicotina natural¹⁰. Eles causam hiperatividade nervosa e colapso do sistema nervoso⁸. A transmissão de impulsos nervosos em insetos é semelhante aos mecanismos que ocorrem em mamíferos, aves e peixes. Dessa maneira, quando ocorre a má utilização desses produtos, os seres humanos estão sujeitos aos mesmos efeitos tóxicos.

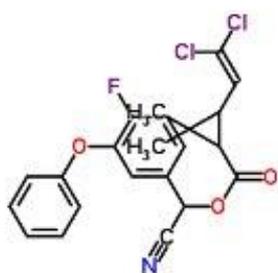


Figura 2. Estrutura química da Beta-ciflutrina



Figura 3. Estrutura química do Imidacloprido

Fonte: ChemSpider|Search and share chemistry⁴

Segundo a Agência de Defesa Agropecuária do Paraná, ADAPAR, esses dois produtos são altamente móveis, apresentando alto potencial de deslocamento no solo e, conseqüentemente, a possibilidade de alcance das águas subterrâneas¹¹.

A investigação de tecnologias que visem à melhoria do ambiente e da coletividade humana vem crescendo e se adaptando ao anseio consumista emergente da sociedade moderna.

Uma tecnologia promissora é a utilização de células de combustível microbiana (MFC – do inglês Microbial Fuel Cell) as quais são dispositivos que utilizam bactérias como catalisadores para oxidar matéria orgânica e gerar elétrons, produzindo corrente elétrica^{12,13,14}. Porém, esse sistema é limitado pelas condições de trabalho, como, por exemplo, a seletividade do meio, a aceitação de elétrons e a seleção da bactéria^{12,14}. Em contrapartida, sistemas que utilizam catalisadores baseados em óxidos de metais são excelentes geradores de energia e degradam

compostos orgânicos por meio dos pares elétron-lacuna ($e^- + h^+$) formados nesses semicondutores após excitação térmica, elétrica ou luminosa.

Sistemas semelhantes foram testados utilizando diferentes tipos de catalisadores para aplicação na degradação de diversos poluentes e na geração de energia. Em estudos realizados por Chen *et al*¹², uma célula de combustível fotocatalítico (PFC) de WO_3/W e Cu_2O/Cu foi utilizada para o tratamento de águas residuais e simultânea geração de energia por meio de radiação solar. Wang *et al*¹³ pesquisaram o tratamento de águas residuais e a geração de eletricidade em uma PFC de CdS/TiO_2 com aplicação de radiação ultravioleta, demonstrando também a viabilidade de utilização de energia solar no sistema. Li *et al*¹⁵ estudaram a otimização e aplicação de uma PFC de $TiO_2/Ti-Pt$ para degradar poluentes orgânicos em água e gerar eletricidade simultaneamente utilizando radiação ultravioleta. No trabalho realizado por Chen *et al*¹⁶, com uma PFC aerada, foi possível decorar compostos orgânicos e gerar energia elétrica em solução neutra, por meio da radiação solar. Todos os sistemas citados mostraram-se promissores quanto à degradação de poluentes e geração de energia elétrica.

Para resíduos de poluentes orgânicos, uma possibilidade de tratamento que vem sendo estudada é o uso de Processos Oxidativos Avançados - POA's. Segundo Xavier¹⁷ “[...] esses processos têm como objetivo a degradação dos compostos orgânicos presentes [...] em curto intervalo de tempo e com alta eficiência”. Ainda que esses processos utilizem diferentes tipos de reações, a produção do radical hidroxila é a característica comum para a maioria dos mecanismos e largamente empregado devido ao alto poder oxidante.

Estes radicais podem ser gerados a partir de reações fotoquímicas utilizando-se catalisadores heterogêneos que aumentam a cinética reacional sem participarem efetivamente dela, diminuindo a geração de resíduos e permitindo o reaproveitamento dos catalisadores, desde que não haja a saturação do mesmo, o que diminui seus sítios ativos.

A fotocálise heterogênea é baseada na ativação de um semicondutor por meio da radiação luminosa. Um semicondutor caracteriza-se por possuir uma banda de valência (BV) e uma banda de condução (BC), e a região entre elas é denominada *bandgap*. No sistema, quando a radiação ultravioleta foi ativada com energia maior que a *bandgap*, um elétron foi retirado da BV do semicondutor para a

BC, deixando uma lacuna positiva (h^+) na BV, o qual denomina-se par elétron-lacuna ($e^- + h^+$), conforme Figura 4.

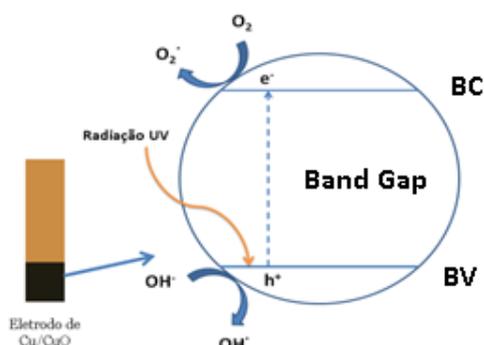
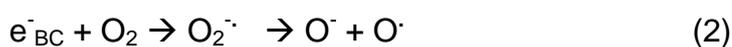
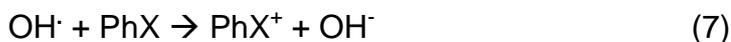
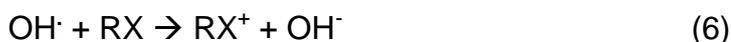


Figura 4. Mecanismo da fotocatalise heterogenea. Fonte: a autora.

Segundo Matthews¹⁸, Al-Ekabi e Serpone¹⁹ e Moraes²⁰, o par elétron-lacuna pode gerar calor por meio de uma recombinação interna conforme equação (1 - modificada) ou deslocar-se para a superfície do semiconductor no qual o e^- irá reduzir o O_2 formando o íon radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$) consoante com a equação (2), e a lacuna positiva (h^+) pode participar de reações de oxidação com a H_2O adsorvida na interface do eletrodo de cobre, segundo a equação (3) ou com a espécie OH^- presente no óxido de cobre conforme equação (4). As reações (3) e (4) formam o radical hidroxila e, devido ao alto caráter oxidante, são essenciais para a degradação de compostos orgânicos. A lacuna positiva é a maior fonte de radicais hidroxila na banda de valência, e em sua superfície ocorre a oxidação dos doadores de elétrons (H_2O adsorvida e OH^-)²¹. Os mecanismos da oxidação fotocatalítica são complexos de se identificar em virtude do desenvolvimento de reações secundárias e, também, pela formação de compostos intermediários²¹.



De acordo com Moraes²⁰ e Morais²², os contaminantes orgânicos podem ser, de maneira geral, por três diferentes mecanismos básicos, oxidados por meio do radical hidroxila: abstração de hidrogênio (equação 5 - adaptada), transferência eletrônica (equação 6 - adaptada) e adição eletrofílica (equação 7 - adaptada), sendo que RH, RX e PhX são contaminantes orgânicos.



A adição eletrofílica ocorre quando o substrato é um alceno (composto com dupla ligação carbono-carbono) ou um anel aromático; a transferência eletrônica acontece quando o substrato é um íon inorgânico e a abstração de hidrogênio ocorre quando o substrato é um alceno ou álcool (composto com ligação simples carbono-carbono)²³.

Os catalisadores heterogêneos usados na oxidação catalítica em diversos meios, em especial os de metais nobres, tornam-se inviáveis devido ao custo elevado e, conseqüentemente, sua aplicação em larga escala. Um material promissor para suprir essa demanda é o óxido de cobre, que apresenta característica de possuir elétrons livres que facilmente podem ser promovidos acima do nível de Fermi e, com isso, degradar espécies contaminantes ao ambiente. Além do custo relativamente baixo do catalisador, outra peculiaridade de utilizar um catalisador sólido é a possibilidade de recuperação, reutilização e facilidade de separação, o que o torna menos agressivo ao ambiente e viável economicamente.

Nesse contexto, remediar as áreas contaminadas tem sido um grande desafio para a humanidade, haja visto o tamanho do impacto que estes produtos complexos geram no meio ambiente. Uma situação insustentável pode ser criada a partir da utilização indiscriminada de agrotóxicos, comprometendo o solo, os recursos hídricos, a manutenção da vida aquática e selvagem, a produção de alimentos e a saúde humana.

Diante dessas abordagens e devido ao amplo emprego destes agrotóxicos, propõe-se o estudo de um sistema que vise sua degradação, e, simultaneamente, gere energia elétrica. O objetivo desse trabalho foi avaliar um sistema para promover a remediação de ambientes contaminados pelo uso de agrotóxicos com geração simultânea de energia, com materiais de baixo custo e alta eficiência.

MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes químicos utilizados foram de pureza grau para análise. A água utilizada para o preparo de soluções padrão ou diluições de amostras foi

purificada por osmose reversa (ADAMO, resistência da água de $5 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ a $25,0 \text{ }^\circ\text{C}$).

Preparo do eletrodo de trabalho. Uma placa de cobre comercial com pureza de 99% foi preparada lixando-se sua área superficial com lixa gramatura 240 e lavando-a em seguida com água purificada. As soluções de hidróxido de sódio ($10,0 \text{ mol L}^{-1}$) e persulfato de amônio ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) foram preparadas por dissolução em água purificada. Misturou-se, em um béquer, 4 mL da solução de hidróxido de sódio, 2 mL da solução de persulfato de amônio e 9 mL de água purificada²⁴. Posteriormente, uma área de $6,9 \text{ cm}^2$ da placa de cobre foi imersa nessa solução. Decorrida uma hora, retirou-se a placa de cobre da solução, lavou-se com água purificada, secou-se ao ar e aqueceu-se em forno mufla (Quimis) a $450,0 \text{ }^\circ\text{C}$ por três horas para a obtenção do óxido de cobre. Após atingir a temperatura ambiente, a placa foi retirada do forno mufla e lavou-se com água purificada para retirar o excesso de óxido superficial formado em toda a placa.

Caracterização do eletrodo de trabalho. Para a caracterização da superfície do óxido formado no eletrodo de trabalho, utilizaram-se as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG), Espectroscopia Raman e Difratomia de Raios-X (DRX).

Os ensaios de MEV foram realizados em um Microscópio Eletrônico VEGA SB. As amostras foram previamente recobertas com ouro via técnica de sputtering e as imagens foram obtidas com magnificações de até 3000x. Para as análises de FEG-MEV, foi utilizado um Microscópio Eletrônico TESCAN MIRA3 LM, com magnificações de até 20000x. Para as análises de espectroscopia Raman foi utilizado um espectrômetro dispersivo Raman com microscopia ótica Bruker Senterra, com laser verde no comprimento de onda de 532 nm e com objetiva de 20x. Para identificar a estrutura cristalina do CuO, as amostras foram analisadas por Difração de raios-X utilizando um Difratomômetro Bruker (D2-PHASER), operando no modo de varredura contínua, com radiação Cu-K α ($1,5418 \text{ \AA}$) e filtro de níquel, com uma voltagem de 30 kV e corrente de 10 mA. A velocidade de varredura utilizada foi de $0,02^\circ/\text{min}$ em 2θ e tempo por passo de 0,2 s, na faixa de 10° a 90° .

Preparo da solução do herbicida Aminol 806[®]. A solução foi preparada diluindo-se 82 μL (micropipeta Labmate Soft 200 μL , com erro de $\pm 0,2 \mu\text{L}$) do herbicida comercial em 250 mL de água purificada. Dessa solução, retirou-se uma

alíquota de 1 mL e diluiu-se em 100 mL de água purificada para a obtenção de uma solução na concentração do herbicida de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Preparo da solução do inseticida Connect®. A solução foi preparada diluindo-se 150 μL (micropipeta Labmate Soft 200 μL , com erro de $\pm 0,2 \mu\text{L}$) do inseticida comercial em 100 mL de água purificada. Dessa solução, retirou-se uma alíquota de 5 mL e diluiu-se em 45 mL de água purificada para a obtenção de uma solução na concentração do inseticida de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Testes fotocatalíticos. O sistema foi construído com fotoreator com agitação constante contendo uma lâmpada de mercúrio de 80 W, conforme a Figura 5. A estrutura foi organizada para que a radiação ultravioleta fosse direcionada na superfície do eletrodo de trabalho. A área contendo o óxido de cobre foi inclinada 90 graus em relação aos outros eletrodos para garantir o máximo de incidência de radiação da lâmpada ultravioleta.

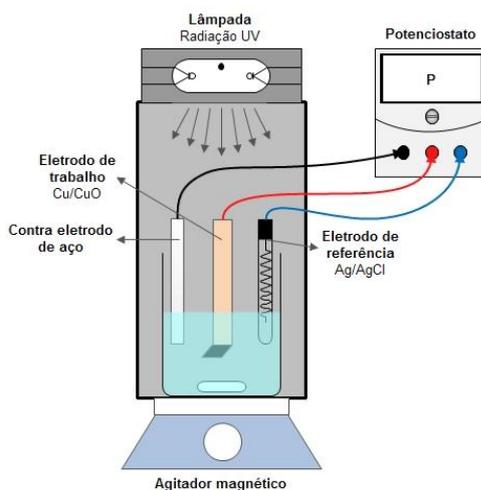


Figura 5. Estrutura do sistema no fotoreator. Fonte: a autora.

A variação da corrente elétrica versus tempo foi medida na ausência e na presença de radiação ultravioleta por meio de técnica eletroquímica cronoamperométrica, utilizando eletrodo de Ag/AgCl/KCl saturado como referência, uma placa de aço inoxidável 304 como contra eletrodo e a placa de cobre contendo o óxido de cobre como eletrodo de trabalho ligados a um potenciostato modelo EmStat 3 da PalmSens.

Os testes de desempenho do sistema foram realizados com 50 mL da solução de hidrogenoftalato de potássio, que é utilizado como padrão em determinações de matéria orgânica ou Demanda Química de Oxigênio (DQO) em análises de água²⁵ e

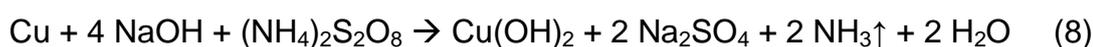
foi preparada dissolvendo-se 300 mg de $C_8H_5KO_4$ (Synth – 99,5 %) em 1 litro de água purificada. Manteve-se a solução de hidrogenoftalato sob radiação ultravioleta por um período de quatro horas. A degradação foi acompanhada por espectrofotometria na região do UV-visível, utilizando-se um espectrofotômetro Shimadzu, duplo feixe, modelo PC 1602, na região entre 190 a 600 nm.

Para os estudos de degradação dos agrotóxicos, utilizou-se 50 mL de cada solução preparada de Aminol 806[®] ou de Connect[®] mantidas em um béquer distante 13 cm da lâmpada do fotoreator, com agitação mecânica. As soluções foram conservadas no sistema durante uma hora e trinta minutos, sempre na presença da radiação ultravioleta. Para a solução do herbicida Aminol 806[®] variou-se o pH em 2,0; 8,0; 10,0 e 12,0 e nova diluição foi realizada ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

Ensaio Toxicológicos. Foram realizados testes preliminares de toxicidade aguda com as soluções de Aminol 806[®] ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e Connect[®] ($1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) após o período de 1 hora e 30 minutos de irradiação ultravioleta no sistema. As concentrações utilizadas foram 100%, 75%, 50%, 25% e controle (prova em branco), em duplicata. Para cada concentração, adicionaram-se cinco organismos (*Daphnia magna*) e as soluções foram incubadas em câmara de teste com luminosidade, temperatura de $20 \pm 2,0 \text{ }^\circ\text{C}$ e sem alimentação por um período de 24 ou 48 horas. Decorrido esse tempo, realizou-se a contagem dos organismos imobilizados ou mortos em cada concentração. Os resultados obtidos dos testes de toxicidade aguda foram utilizados no cálculo das CE_{50} (concentração efetiva média) e CL_{50} (concentração letal média).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Preparo do eletrodo de trabalho. Ao adicionar a placa de cobre nas soluções de persulfato de amônio e hidróxido de sódio, observou-se a formação de um filme azul na interface placa-solução, indicando a formação da espécie $Cu(OH)_2$. A reação foi acompanhada pela produção de gás, sugerindo a formação de NH_3 , conforme a reação de oxidação apresentada na equação 8. O desenvolvimento da reação entre o metal cobre e a solução alcalina de hidróxido de sódio e persulfato de amônio é observado pelo surgimento de um filme escuro, que aumenta gradativamente sua espessura de acordo com o tempo de contato:



A formação do hidróxido de cobre na placa é influenciada diretamente pelo tempo de armazenamento das soluções utilizadas no preparo. A cada nova placa, preparar-se novas soluções para um melhor rendimento na construção dos cristais em sua superfície. Cudennec e Lecerf²⁶ descreveram a estrutura cristalina do hidróxido de cobre como sendo ortorrômbica e a do óxido de cobre como sendo monoclinica. O hidróxido de cobre, uma fase metaestável, facilmente se transforma em óxido de cobre, uma fase estável, por meio da desidratação térmica²⁶.

Em estudo realizado por Papadimitropoulos *et al*²⁷, foi avaliada a influência da temperatura para obtenção de filmes finos de óxido de cobre, variando-se de 150 até 450 °C. Os resultados mostraram que os filmes de óxido de cobre coexistem em duas fases: CuO e Cu₂O, e sua proporção variou com a temperatura de oxidação. Em temperaturas até 225 °C, a formação do Cu₂O é observada enquanto que acima destas, forma-se o CuO. Dessa maneira, tornou-se necessário o aquecimento da placa contendo o hidróxido de cobre para a posterior formação do óxido de cobre, que foi observado por meio de um precipitado de cor preta (CuO) na superfície do eletrodo de cobre.

Caracterização do eletrodo de trabalho. A Figura 6 mostra a superfície do eletrodo de trabalho e o espectro de EDS correspondente para cada ponto selecionado, em virtude das diferenciações dos cristais.

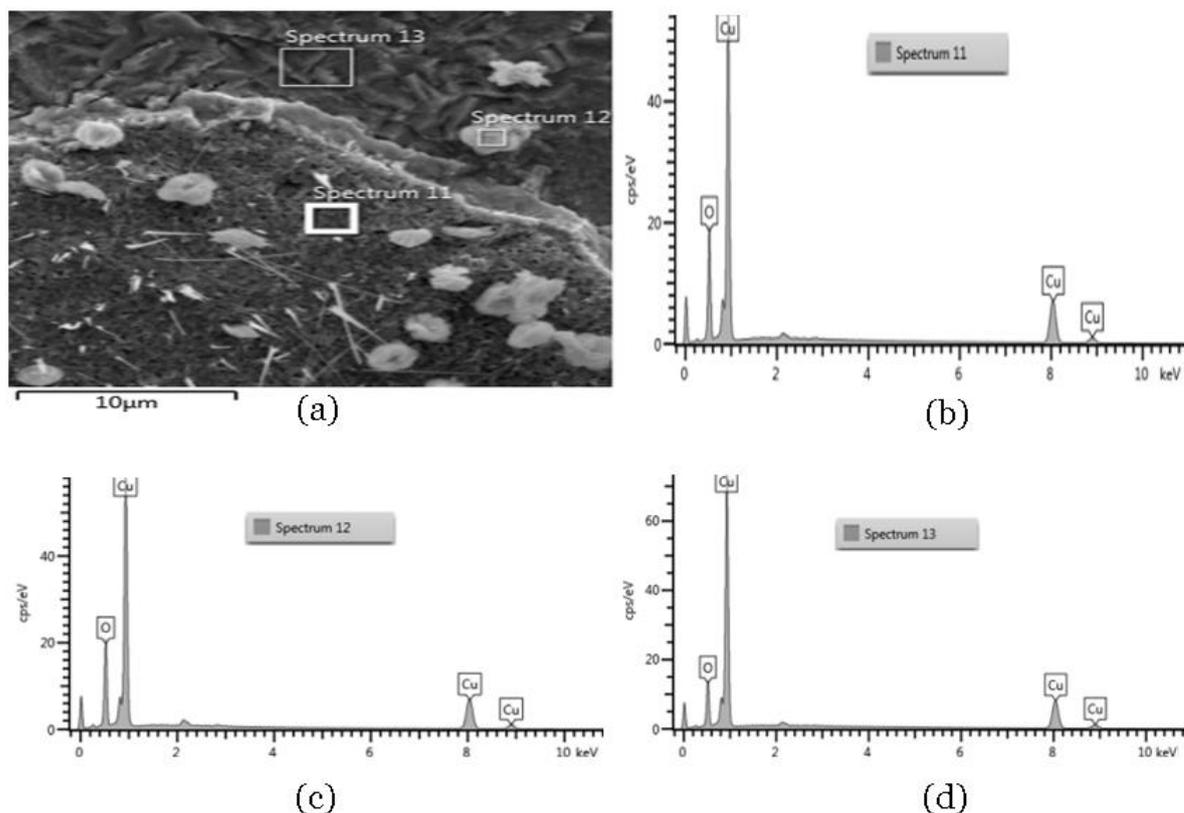


Figura 6. MEV da superfície do eletrodo de trabalho (a) e espectros de EDS para as áreas (b) (c) (d) analisadas. Fonte: a autora.

Apenas os elementos cobre e oxigênio são observados e é possível identificar em todos os pontos, conforme Tabela 1, uma proporção entre cobre e oxigênio que aproximam-se da razão estequiométrica (CuO). Resultado semelhante foi identificado no trabalho de Simon *et al*²⁸, no qual a proporção entre cobre e oxigênio foi de 1,1.

Tabela 1. Proporção entre átomos de Cu e O

Ponto	Proporção entre Cu e O
11	1,31
12	1,29
13	1,31

A análise por espectroscopia Raman foi utilizada para confirmar a presença do CuO, identificando por meio dos modos de vibração das moléculas as diferentes fases do material. Pelo espectro Raman da Figura 7, pode-se identificar as bandas correspondentes ao CuO. Resultados semelhantes foram descritos na literatura, conforme a Tabela 2.

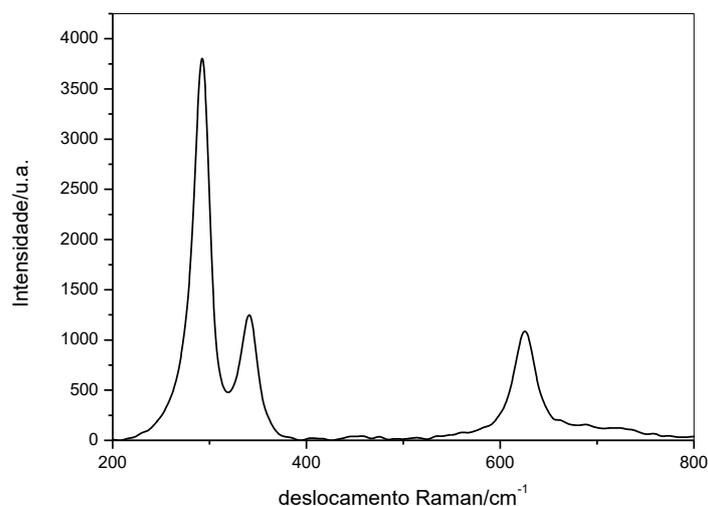


Figura 7. Espectro Raman do CuO. Fonte: a autora.

Tabela 2. Atribuições para o espectro Raman do CuO comparado à literatura.

Atribuição cm^{-1}	Atribuição literatura cm^{-1}
291,4	293 ²⁹ , 296 ³¹
Sobreposto	300 ³⁰ , 301 ³² , 303 ³³
341	340 ³⁰ , 348 ³² , 346 ³¹ , 350 ³³
623,4	624 ²⁹ , 633 ³² , 631 ³¹ , 636 ³³

A aplicação do eletrodo de trabalho na degradação dos agrotóxicos não alterou sua morfologia, porém, observa-se desgaste do eletrodo. A diferença de intensidade do sinal pode indicar uma variação na espessura do óxido de cobre. A Figura 8 corresponde ao eletrodo antes e após a degradação com a solução do inseticida Connect[®] e a Figura 9 ao eletrodo antes e após a aplicação na degradação do herbicida Aminol 806[®].

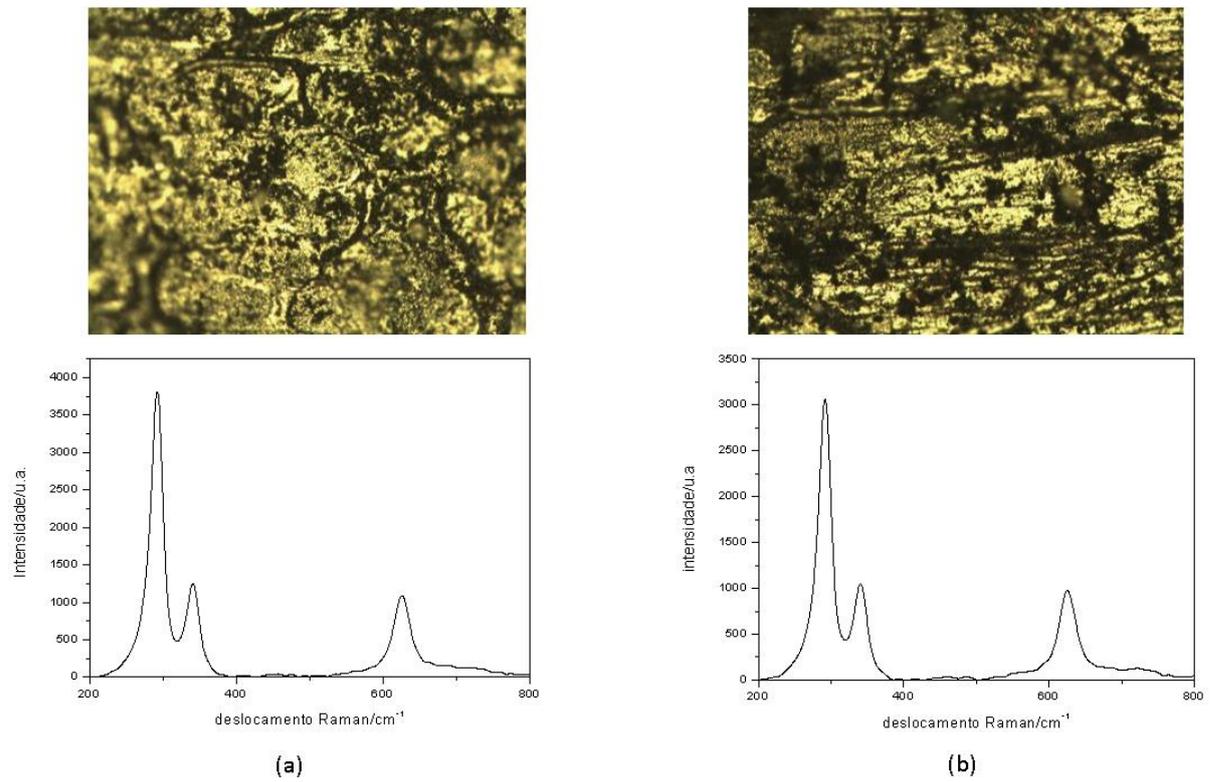


Figura 8. Raman do eletrodo de trabalho. Eletrodo sem aplicação (a) e eletrodo utilizado na degradação do inseticida (b). Fonte: a autora.

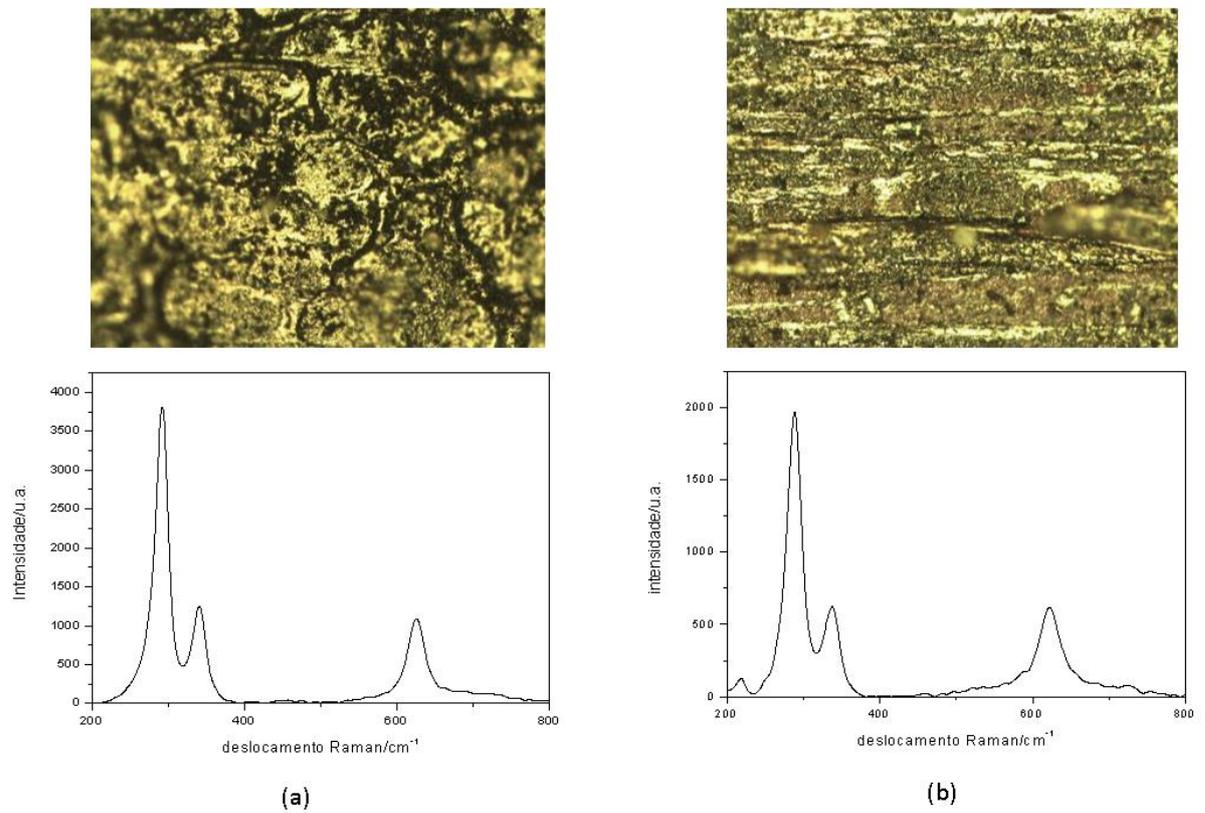


Figura 9. Raman do eletrodo de trabalho. Eletrodo sem aplicação (a) e eletrodo utilizado na degradação do herbicida (b). Fonte: a autora.

As Figuras 10 e 11 mostram as imagens do eletrodo de trabalho de Cu/CuO antes da degradação e após a degradação dos agrotóxicos Connect[®] e Aminol 806[®], respectivamente. As imagens após a degradação apontam um desgaste no eletrodo de trabalho, reduzindo os cristais e causando descamações na superfície do óxido.

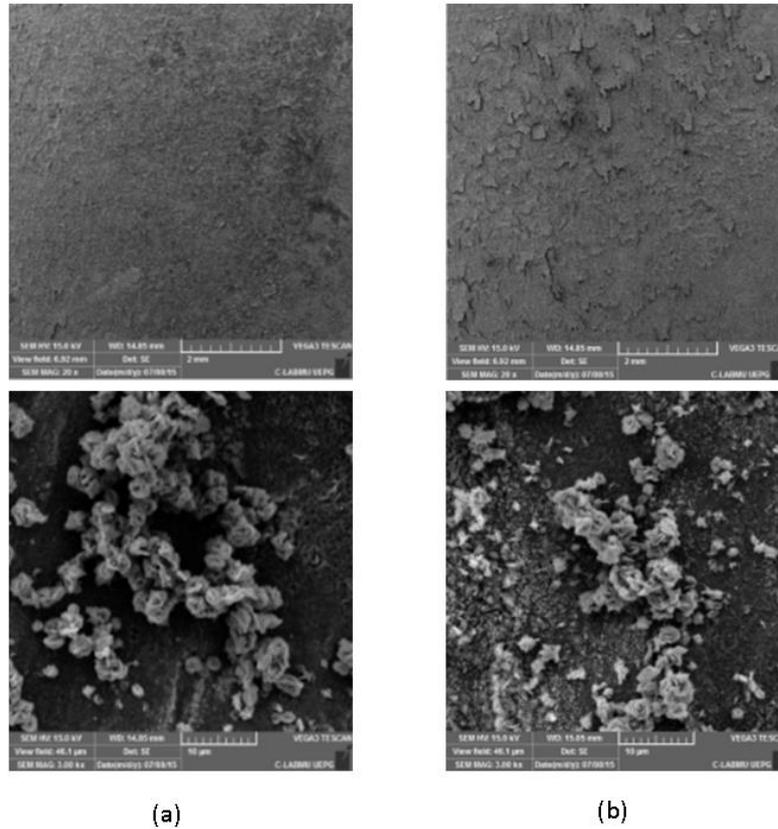


Figura 10. Imagem do eletrodo de trabalho antes da degradação (a) e após a degradação com o inseticida (b). Aumento de 20x e 3000x. Fonte: a autora.

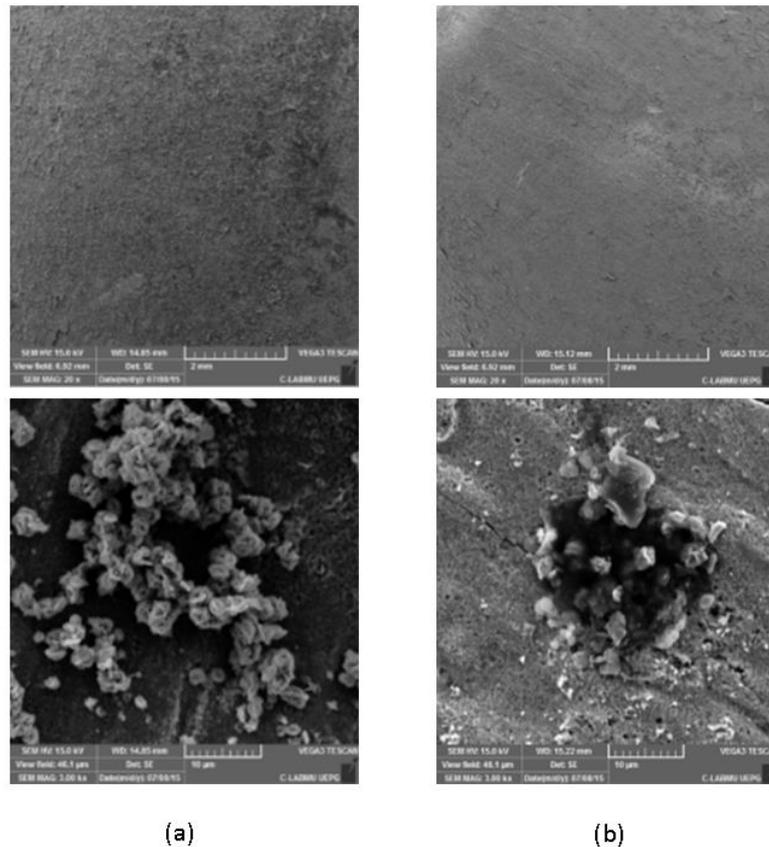


Figura 11. Imagem do eletrodo de trabalho antes da degradação (a) e após a degradação com o herbicida (b). Aumento de 20x e 3000x. Fonte: a autora.

O difratograma da Figura 12 apresenta a análise de DRX para o óxido de cobre. O resultado mostra que o eletrodo apresenta depósitos de óxido cúprico. Resultado semelhante foi obtido por Volanti *et al*³⁴, no qual, o CuO cristaliza-se em uma estrutura monoclinica, de baixa simetria.

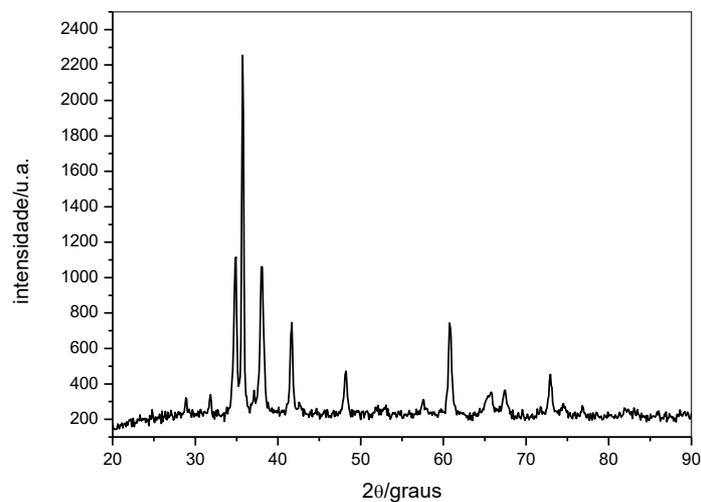


Figura 12. Difratograma do CuO. Fonte: a autora.

Testes fotocatalíticos. Fótons de alta energia foram irradiados no eletrodo de trabalho, por meio da energia (função trabalho) da radiação ultravioleta, e elétrons de valência foram promovidos para a banda de condução, resultando em lacunas positivas na banda de valência. Quanto maior a intensidade de radiação, maior será o número de elétrons extraídos e, caso a energia fornecida seja menor que a função trabalho (energia necessária para promover o elétron da banda de valência para a banda de condução), não haverá energia mínima suficiente para liberar o elétron e gerar corrente elétrica. É possível observar que a radiação ultravioleta no sistema forneceu energia maior que 4,3 eV (energia da função trabalho para o cobre), pois pôde-se notar o fluxo de elétrons por meio da variação da corrente elétrica (Figura 13).

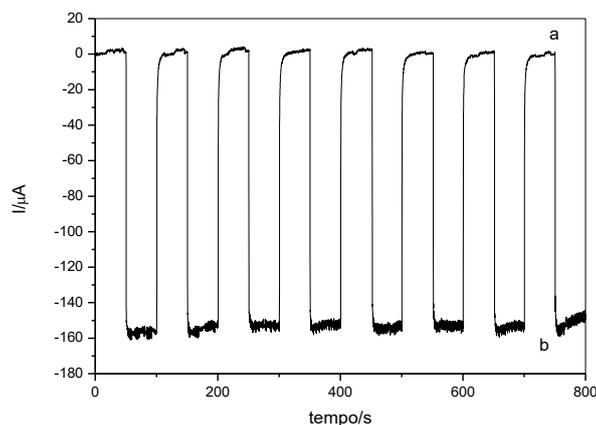


Figura 13. Curva amperométrica da resposta do sistema integrado, utilizando solução de hidrogenoftalato de potássio. Placas de cobre e aço. Eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl sat. Temperatura de 32,0 °C. O patamar “a” indica a ausência de luz e o patamar “b” indica a presença de luz ultravioleta. Fonte: a autora.

A taxa de degradação e de geração de energia são influenciadas diretamente pela formação de radicais hidroxila ou radicais superóxido, porém, ainda não se pode afirmar por qual mecanismo esse processo ocorre.

Conforme a curva amperométrica da Figura 13, os resultados mostram um valor médio de corrente de $1,30 \pm 0,85 \mu\text{A}$, CV = 65,50%, na ausência de luz e um valor médio de $-153,42 \pm 2,01 \mu\text{A}$, CV = 1,31%, na presença de luz ultravioleta, significando um aumento de mais de 2.640% na corrente obtida. O tempo de resposta do sistema na presença e ausência de luz é de 1,41 s. A densidade de corrente do sistema foi de $28,05 \mu\text{A cm}^{-2}$ ou $2,805 \text{ mA m}^{-2}$, descontando-se a corrente residual inicial no escuro.

Com estes resultados, verificou-se que o eletrodo de óxido de cobre possui alta estabilidade e resposta rápida; ademais, comparado ao eletrodo de platina comumente utilizado nesses sistemas, o óxido de cobre tem a vantagem de ser sensível à radiação visível, reduzindo custos por meio do aproveitamento da radiação solar¹².

A repetitividade da resposta amperométrica, mesmo em um menor tempo das condições com radiação e sem radiação, é conferida principalmente devido à estabilidade do eletrodo de cobre no sistema (Figura 14).

A degradação do padrão hidrogenoftalato de potássio, uma molécula relativamente estável à fotólise, foi acompanhada pelo decaimento da absorvância no comprimento de onda de 280 nm. O percentual de degradação desse composto foi de 3,92% para quatro horas de irradiação. A estrutura do hidrogenoftalato de potássio sugere que o mecanismo de oxidação aconteça por meio da abstração de hidrogênio.

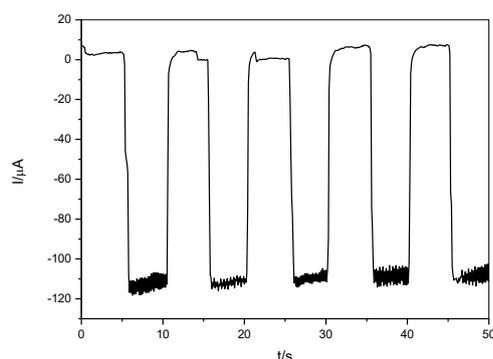


Figura 14. Estabilidade do sistema frente à solução de hidrogenoftalato de potássio. Fonte: a autora.

Para estudar a estabilidade do eletrodo de trabalho, mediu-se a variação do potencial de circuito aberto com radiação e sem radiação ultravioleta, conforme Figura 15.

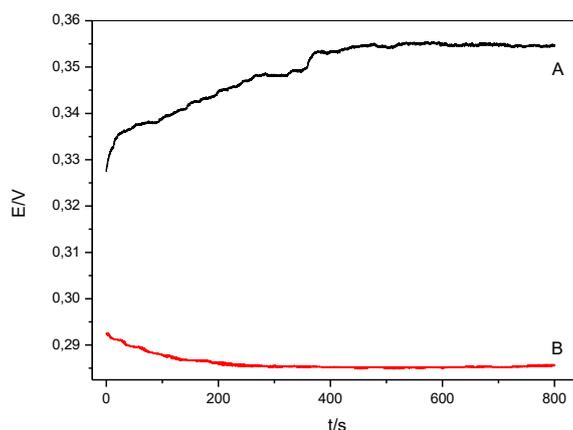


Figura 15. Estabilidade do eletrodo de trabalho com radiação (A) e sem radiação ultravioleta (B).

Fonte: a autora.

A maior variação foi observada no período em que o eletrodo foi irradiado, porém, após aproximadamente 450 segundos, o eletrodo inicia o processo de estabilização. Essa variação se deve a degradação do hidrogenoftalato de potássio e conseqüentemente a acomodações na estrutura do óxido. No tempo de 800 segundos, a diferença de potencial entre o eletrodo com radiação e sem radiação foi de 0,069 V. Estima-se que essa diferença tenda a reduzir com o aumento do tempo de radiação, pois se aproxima da total degradação da espécie em solução.

Degradação do herbicida Aminol 806®. Foram realizados testes iniciais com a solução utilizando-se dois meios diferentes para a degradação: a radiação ultravioleta e a radiação solar. Na presença de radiação solar, por um período de uma hora, não houve variação significativa na absorvância, indicando a não degradação da molécula. A solução foi mantida por um tempo mais longo de irradiação solar, totalizando 24 horas, porém, mesmo assim, não ocorreu degradação significativa.

Utilizando-se somente a radiação ultravioleta, por um período de uma hora, foi possível verificar que ocorreu degradação da molécula. A escolha de se trabalhar com radiação ultravioleta no sistema foi baseada pelos melhores resultados obtidos em relação aos da radiação solar. Foram estudadas as variáveis pH (2,0; 8,0; 10,0 e 12,0) e concentração ($1,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹). O espectro da degradação do 2,4-D em diferentes pHs (Figura 16) mostrou uma discreta mudança de absorção nas regiões entre 202 e 205 nm e entre 282 e 285 nm em pH 8,0; 10,0 e 12,0. Em pH 2,0 observou-se o surgimento de uma nova banda de absorção entre 208 e 214

nm, possivelmente do seu produto de degradação. Ao fim dos 90 minutos, o percentual de degradação foi de 54,46%.

Segundo Brillas *et al*³⁵, os primeiros produtos formados na degradação do 2,4-D são o 2,4 diclorofenol e o ácido glicólico, via processo de oxidação com formação de radical hidroxila. Surgem também estruturas conseguintes do 2,4-diclorofenol como 2,4-diclororesorcinol e clorohidroquinona. Durante o processo, reações de oxidação e descloração formam o ácido fumárico e maleico, que são convertidos em ácido oxálico ou ácido acético. A estrutura do 2,4-D confere-lhe estabilidade em virtude dos átomos de cloro e do anel aromático e, como consequência, maior tempo de persistência no solo e maior dificuldade de degradação.

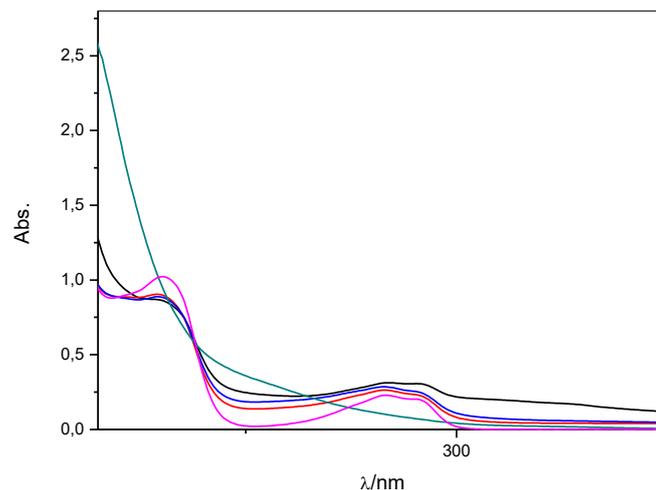


Figura 16. Degradação do 2,4-D utilizando catalisador Cu/CuO em pH 2,0 (verde), 8,0 (preto), 10,0 (vermelho), 12,0 (azul) e controle (rosa). Fonte: a autora.

O pH do solo determina a mobilidade ou retenção do 2,4-D em seu perfil e, também, a forma em que se apresenta esse herbicida no solo. Para valores de pH inferiores a 3,40 (valor do pka do 2,4-D)³⁶, sua estrutura encontra-se totalmente protonada e para pH acima desse valor, ocorre a dissociação desse composto, tornando-o negativamente carregado. No solo, esse herbicida pode ser lixiviado, degradado pela ação de microrganismos, fotodegradado ou volatilizado. Em virtude da composição do solo, em sua fase sólida ser constituída principalmente por minerais de argila e matéria orgânica coloidal (húmus), as cargas são essencialmente negativas e ocorre facilmente o processo de lixiviação. Em períodos

chuvosos, esse ativo pode ser carregado para as águas subterrâneas ou até mesmo removido para os rios.

Em estudos realizados por Queiroz³⁷, utilizando quatro sistemas diferentes de solos em três profundidades distintas, foi possível observar a fixação e mobilização do herbicida 2,4-D a partir das características do solo e seu tipo de manejo. A autora constatou que em todos os sistemas estudados, a presença desse agrotóxico foi confirmada, mesmo no perfil mais profundo. Nos sistemas com maior teor de areia, a concentração foi menor, pois, devido a maior quantidade de poros e partículas grossas, a infiltração é facilitada. Essa constatação é preocupante, pois no solo ainda não há um limite máximo de resíduo estabelecido para pesticidas³⁶. Para água doce, classe 1, o limite máximo estabelecido é regido pela Resolução CONAMA 357/2005³⁸ em $4,0 \mu\text{g L}^{-1}$ e para seu principal produto de degradação, 2,4-diclorofenol, em $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$. Para a classe 3, o limite máximo é de $30 \mu\text{g L}^{-1}$.

Fótons de alta energia provenientes da lâmpada ultravioleta foram irradiados no eletrodo de trabalho, promovendo elétrons da banda de valência para a banda de condução, os quais circularam na célula eletroquímica, entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, gerando a corrente elétrica. Os resultados (Figura 17) mostraram que no pH 12,0 houve variação de corrente de $205,85 \mu\text{A}$ ($2,986 \text{ mA m}^{-2}$), para o pH 10,0 variação de $28,19 \mu\text{A}$ ($0,409 \text{ mA m}^{-2}$), para o pH 8,0 houve variação de $11,33 \mu\text{A}$ ($0,164 \text{ mA m}^{-2}$) e para o pH 2,0 a variação foi de $2.493,2 \mu\text{A}$ ($36,165 \text{ mA m}^{-2}$), sendo o mais efetivo.

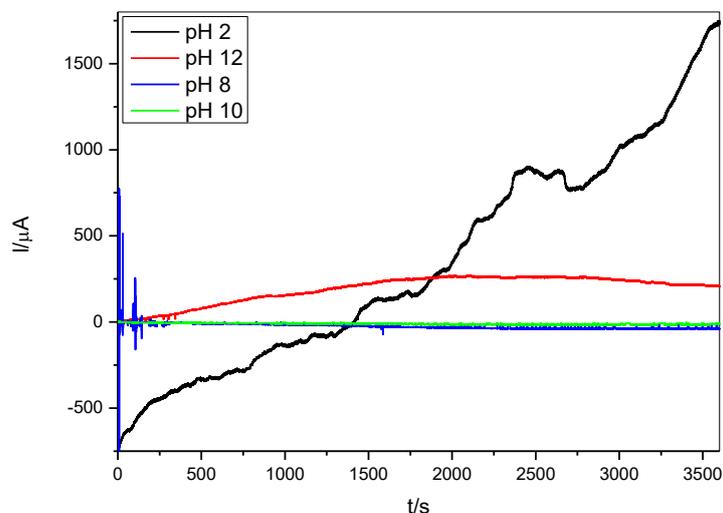


Figura 17. Variação da corrente versus tempo em diferentes pHs para a solução de 2,4-D. Fonte: a autora.

Nota-se, que nos pHs mais alcalinos, a tendência da corrente é manter-se estável, enquanto em pH mais ácido, a variação é crescente. Em pH 2,0 a oxidação do herbicida é favorecida e maior quantidade de elétrons circula no sistema, gerando uma corrente significativa. O pka do 2,4-D (um monoácido) é 3,40, significando que no pH 2,0, 96,17% das espécies estão na forma protonada e 3,83% na forma desprotonada. Com base nesse resultado, em que a corrente aumenta com o tempo, a condição mais apropriada para o fluxo de elétrons é correspondente a pH mais ácido. Em relação à concentração, a degradação é favorecida em solução mais diluída.

Degradação do inseticida Connect®. A Figura 18 mostra o resultado da degradação do inseticida Connect®. A solução foi irradiada por um período de 1 hora e 30 minutos na região do ultravioleta, na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Para o acompanhamento da degradação, foram retiradas alíquotas em tempos determinados (15 minutos) e diluíram-se 300 μL dessa solução em 3 mL de água purificada. O espectro desse composto é caracterizado por uma banda acentuada em 270 nm, pela qual é possível observar o decaimento da absorvância.

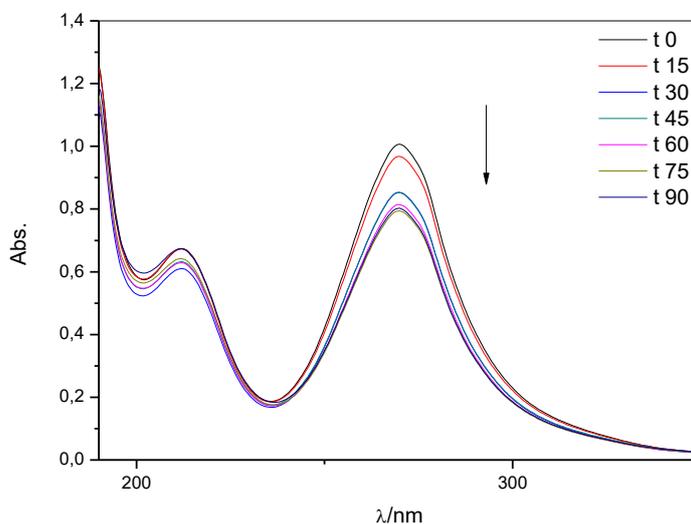


Figura 18. Espectro da degradação do inseticida Connect®. Fonte: a autora.

Segundo Herrmann e Guillard³⁹, os inseticidas, por meio do processo de degradação, são mineralizados, nos quais os átomos de carbono podem ser oxidados em CO_2 e os heteroátomos convertidos em íons inócuos. A taxa de degradação do inseticida pode não ser tão eficiente em virtude da competição dos agentes desconhecidos das formulações comerciais³⁹. O decaimento exponencial

(Figura 19) é mais relevante nos primeiros 45 minutos de irradiação, pois existe uma maior quantidade de espécies passíveis de degradação. Ao fim dos 90 minutos, o percentual de degradação foi de 21,02%.

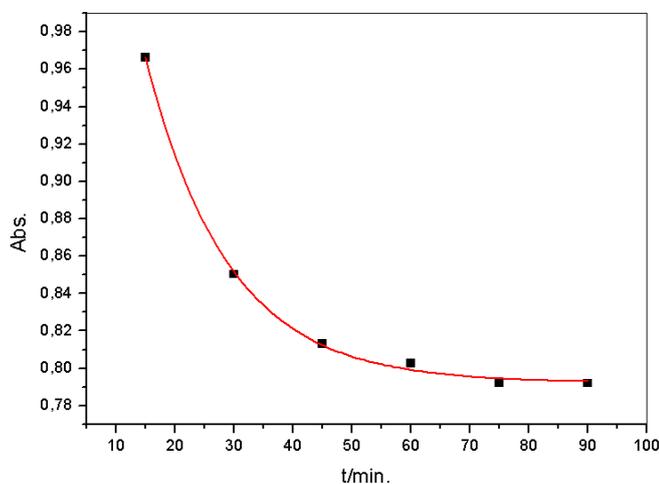


Figura 19. Decaimento exponencial da degradação do Connect®. Equação da reta: $y = 0,50916 e^{(-x/13,97657)} + 0,79215$, com $r^2 = 0,9984$. Fonte: a autora.

O eletrodo de trabalho foi irradiado por fótons provenientes da lâmpada ultravioleta, promovendo elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando radicais hidroxila que oxidaram o agrotóxico. Pela diferença de potencial e circulação de elétrons no circuito, a corrente elétrica foi gerada no sistema. Os resultados mostraram que a variação de corrente no sistema foi de 7,894 μA (0,114 mA m^{-2}). Sistemas que utilizam catalisadores baseados em óxido de metais são excelentes geradores de energia e degradadores de compostos orgânicos por meio do par elétron-lacuna ($e^- + h^+$) no semicondutor. O percentual de degradação e geração de energia serão influenciados diretamente pela formação de radicais hidroxila.

Ensaio Toxicológicos. Os organismos (*Daphnia magna*) foram avaliados após o período de 24 horas na câmara de teste. Com exceção da prova em branco, na qual todos os organismos encontravam-se móveis, todas as outras soluções (100%, 75%, 50% e 25%) apresentaram seus organismos imóveis, não sendo avaliadas por um período de tempo maior (48 horas). Dessa maneira, por se tratar de um teste preliminar, não foi possível calcular a CE_{50} e a CL_{50} . As análises toxicológicas são ferramentas importantes para avaliar o potencial de risco ambiental dos contaminantes⁴⁰, sendo um norteador para a detecção e descarte de efluente em um corpo receptor. O limite estabelecido para a EC_{50} do 2,4-D é de 134,2 mg L^{-1}

(interpretado como baixo)³⁶. Para seu produto de degradação, 2,4-Diclorofenol, a EC_{50} é de $2,8 \text{ mg L}^{-1}$ (considerado como moderado)⁴¹. Em relação ao Connect[®], para o composto beta-ciflutrina a EC_{50} é de $0,00029 \text{ mg L}^{-1}$ (interpretado como alto)⁴² e para o imidacloprido a EC_{50} é de $85,0 \text{ mg L}^{-1}$ (considerado como moderado)⁴³.

Aplicação do sistema em batelada. A Figura 20 mostra uma sugestão de aplicação do sistema em batelada. São utilizados reatores contendo o contra eletrodo de aço e o eletrodo de trabalho de Cu/CuO. Sugere-se também que o sistema seja otimizado para a utilização de radiação solar, pois haverá redução de custos com energia elétrica. O contaminante sai do recipiente “A” e circula no sistema até promover a sua degradação. Após, é depositado no recipiente “B”, podendo ser reaproveitado.

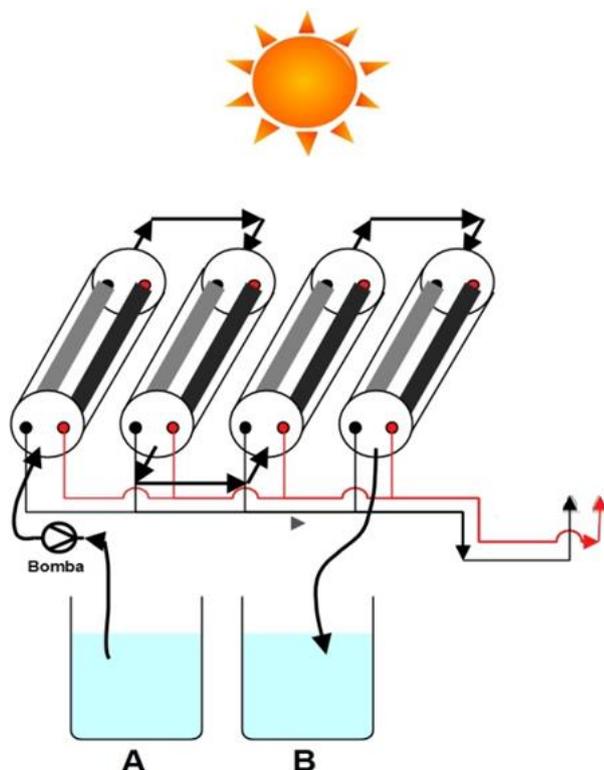


Figura 20. Sugestão de aplicação em batelada do sistema de degradação. Fonte: a autora.

CONCLUSÃO

O processo de degradação e geração de energia utilizando fotocatalise heterogênea apresentou um bom desempenho, uma vez que foi possível verificar a degradação dos agrotóxicos Aminol 806[®] e Connect[®] com concomitante geração de energia. A utilização de catalisador mais acessível e de fácil remoção tornou o

processo viável ambiental e economicamente. Esse sistema revela uma alternativa para a substituição dos processos convencionais de geração de energia, uma vez que utiliza contaminantes orgânicos que podem ser mineralizados ao invés de substâncias cada vez mais escassas em nosso ecossistema. Os resultados mostraram uma boa estabilidade do eletrodo de cobre no sistema.

REFERÊNCIAS

(1) Li, J.; Li, J.; Chen, Q.; Bai, J.; Zhou, B. Converting hazardous organics into clean energy using a solarresponsive dual photoelectrode photocatalytic fuel cell. *Journal of Hazardous Materials*. **2013**, 262, 304-310.

(2) Andrades, T. O. de; Ganimi, R. N. Revolução verde e a apropriação capitalista. *CES Revista*. **2007**, 21, 43-56.

(3) Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (SINDIVEG). SINDIVEG registra crescimento no setor de defensivos em balanço final de 2013. Disponível em: http://www.sindiveg.org.br/docs/RELEASE_SINDIVEG_RESULTADOS_2013.pdf. Acesso em 07 de maio de **2015**.

(4) Chemspider - 2,4-D, Beta-ciflutrina e Imidacloprido. Disponível em <<http://www.chemspider.com/>> Acesso em 24 de junho de **2015**.

(5) Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Relatórios de Comercialização de Agrotóxicos - Boletim Anual de Produção, Importação, Exportação e Vendas de Agrotóxicos no Brasil. Disponível em: <<http://ibama.gov.br/areas-tematicas-qa/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos/pagina-3>>. Acesso em 16 de setembro de **2013**.

(6) ANVISA - Agência Nacional de vigilância sanitária. Critérios para a classificação Toxicológica. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia!/ut/p/c4/04_SB8K8xLLM9MSSzPy8xBz9CP0os3hnd0cPE3MfAwMDMydnA093Uz8z00B_A3djM_2CbEdFANFW4Q0!/?1dmy&urilc=wcm%3Apath%3A/anvisa+portal/anvisa/ini cio/agrotoxicos+e+toxicologia/publicacao+agrotoxico+toxicologia/criterios+para+a+cl assificacao+toxicologica>. Acesso em 24 de maio de **2015**.

(7) Bovi, T. de S. Toxicidade de inseticidas para abelhas *Apis mellifera* L. 2013. vii, 55 f. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia de Botucatu, 2013. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/104999>>. Acesso em 24 de maio de **2015**.

(8) Transmissão de impulsos nervosos e modo de ação de inseticidas neurotóxicos. Disponível em: <http://www.den.ufla.br/attachments/article/70/impulso_nervoso.PDF>. Acesso em 24 de maio de **2015**.

(9) Marengoni; N. G.; Bernardi, A.; Gonçalves Júnior, A. C. Tilapicultura vs. culturas da soja e do milho na região oeste do Paraná. *Informações Econômicas*. **2007**, 37, 41-49.

(10) Ware, G. W. An introduction to insecticides. Disponível em: <<http://www.bio-nica.info/Biblioteca/Ware2002IntroductionInsecticides.pdf>>. Acesso em 24 de maio de **2015**.

(11) ADAPAR - Agência de Defesa Agropecuária do Paraná. Connect. Disponível em:

<<http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Inseticidas/CONNECT.pdf>
> Acesso em 20 de maio de **2015**.

(12) Chen, Q.; Li, J.; Li, X.; Huang, K.; Zhou, B.; Cai, W.; Shangguan, W. Visible-Light responsive photocatalytic fuel cell based on WO_3/W photoanode and $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ photocathode for simultaneous wastewater treatment and electricity generation. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, 46, 11451–11458.

(13) Wang, B.; Zhang, H.; Lu, X. Y.; Xuan, J.; Leung, M. K. H. Solar photocatalytic fuel cell using $\text{CdS}-\text{TiO}_2$ photoanode and air-breathing cathode for wastewater treatment and simultaneous electricity production. *Chemical Engineering Journal.* **2014**, 253, 174–182.

(14) Logan, B. E.; Hamelers, B.; Rozendal, R.; Schröder, U.; Keller, J.; Freguia, S.; Aelterman, P.; Verstraete, W.; Rabaey, K. Microbial fuel cells: Methodology and technology. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40 (17), 5181–5192.

(15) Li, K.; Zhang, H.; Tang, T.; Xu, Y.; Ying, D.; Wang, Y.; Jia, J. Optimization and application of TiO_2/TiPt photo fuel cell (PFC) to effectively generate electricity and degrade organic pollutants simultaneously. *Water Research.* **2014**, 62, 1–10.

(16) Chen, Q.; Bai, J.; Li, J.; Huang, K.; Li, X.; Zhou, B.; Cai, W. Aerated visible-light responsive photocatalytic fuel cell for wastewater treatment with producing sustainable electricity in neutral solution. *Chemical Engineering Journal.* **2014**, 252, 89–94.

(17) Xavier, J. L. N. Aplicação de técnicas eletroquímicas na degradação de poluentes orgânicos aromáticos refratários. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2012**.

(18) Matthews, R. W. Hydroxylation reactions induced by near-ultraviolet photolysis of aqueous titanium dioxide suspensions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases.* **1984**, 80, 457–471.

(19) Al-Ekabi, H.; Serpone, N. Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis. 1. Photocatalytic degradations of chlorinated in aerated aqueous solutions over TiO_2 supported on a glass matrix. *The Journal of Physical Chemistry.* **1988**, 92, 5726–5731.

(20) Moraes, L. A. R. Aplicação da fotocatalise heterogênea para a degradação de corantes de uma indústria de cosméticos. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química- IQ, Universidade de São Paulo, **2010**.

(21) D'Avila, A. C. da S. Degradação do pesticida amicarbazona em meio aquoso pelo processo TiO_2/UV irradiado por luz solar. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, **2012**.

(22) Moraes, J. L. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrados com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. Tese (Doutorado em Química) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, **2005**.

(23) Dal Bosco, S. M. Degradação de ivermectina por processos oxidativos avançados. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, **2012**.

(24) Zhang, W.; Wen, X.; Yang, S.; Berta, Y.; Wang, Z.L. Single-Crystalline Scroll-Type nanotubes arrays of copper hydroxide synthesized at room temperature. *Adv. Mater.* **2003**, 15, 822–825.

(25) APHA, AWW, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association, **1995**.

(26) Cudennec, Y.; Lecerf, A. The transformation of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ into CuO , revisited. *Solid State Sciences* 5. **2003**, 11-12, 1471–1474.

(27) Papadimitropoulos, G.; Vourdas, N.; Em Vamvakas, V.; Davazoglou, D. Deposition and characterization of copper oxide thin films. *Journal of Physics*. **2005**, 10, 182–185.

(28) Simon, I. A.; Medeiros, N. G.; Garcia, K. C.; Soares, R. M. D.; Rosa, A. T.; Silva, J. A.. CuO Nanofibers Immobilized on Paraffin-Impregnated Graphite Electrode and its Application in the Amperometric Detection of Glucose. *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, 26 (8), 1710-1717.

(29) Gong, Y. S.; Lee, C. P.; Yang, C. K. Atomic force microscopy and Raman spectroscopy studies on the oxidation of Cu thin films. *Journal of Applied Physics*. **1995**, 77 (10), 5422-5425.

(30) Gan, Z. H.; Yu, G. Q.; Tay, B. K.; Tan, C. M.; Zhao, Z. W.; Fu, Y. Q. Preparation and characterization of copper oxide thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc. *Journal of Physics D - Applied Physics*. **2004**, 37, 81-85.

(31) Debbichi, L.; Marco de Lucas, M. C.; Pierson, J. F.; Krüger, P. Vibrational Properties of CuO and Cu_4O_3 from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*. **2012**, 116, 10232–10237.

(32) Kliche, G.; Popovic, Z. V. Far-infrared spectroscopic investigations on CuO . *PHYSICAL REVIEW B*. **1990**, 42 (16), 10060 – 10066.

(33) Chen, X. K.; Irwin, J. C.; Franck, J. P. Evidence for a strong spin-phonon interaction in cupric oxide. *Phys. Rev. B*. **1995**, 52 (18), 13130–13133.

(34) Volanti, D. P.; Keyson, D.; Cavalcante, L. S.; Simões, A. Z.; Joya, M. R.; Longo, E.; Varela, J. A.; Pizani, P. S.; Souza, A. G. Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave. *Journal of Alloys and Compounds*. **2008**, 459, 537–542.

(35) Brillas, E.; Calpe, J. C.; Casado, J. Mineralization of 2,4-D by Advanced Electrochemical Oxidation Processes. *Wat. Res.* **2000**, 34 (8), 2253-2262.

(36) 2,4-D. disponível em: < <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/4.htm>>. Acesso em 24 de junho de **2015**.

(37) Queiroz, J. P. C. Estudo sobre a distribuição do herbicida 2,4-D nos solos da Região de São Pedro da Serra – RJ e sua importância ambiental. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Metalurgia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, **2007**.

(38) BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de **2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Ministério do Meio Ambiente. DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63.

(39) Herrmann, J. M.; Guillard, C. Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used Waters. *C. R. Acad. Sci. Paris, Se´rie IIc, Chimie / Chemistry*. **2000**, 3 (6), 417–422.

(40) Costa, C. R.; Olivi, P. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação. *Quim. Nova*. **2008**, 31 (7), 1820-1830.

(41) 2,4-dichlorophenol. Disponível em: < <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/762.htm>>. Acesso em 22 de junho de **2015**.

(42) Beta-cyfluthrin. Disponível em: < <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/74.htm>>. Acesso em 22 de junho de **2015**.

(43) Imidacloprid. Disponível em: <
<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/397.htm>>. Acesso em 22 de junho de
2015.