

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Instrumentação  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE  
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Embrapa Instrumentação  
São Carlos, SP  
2013

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

**Embrapa Instrumentação**

Rua XV de Novembro, 1452  
Caixa Postal 741  
CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
Fone: (16) 2107 2800  
Fax: (16) 2107 2902  
www.cnpdia.embrapa.br  
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Sandra Protter Gouvea  
Valéria de Fátima Cardoso  
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso  
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi  
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus  
Loures Mourão, Viviane Soares

**1a edição**

1a impressão (2013): tiragem 50

Todos os direitos reservados.  
A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).  
CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.  
Embrapa Instrumentação

---

Anais do VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –  
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular  
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.  
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

---

© Embrapa 2013

---

## ESTUDO DA DEGRADAÇÃO FOTOCATALISADA DE AGROTÓXICOS PRESENTES EM ÁGUA UTILIZANDO Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

---

Luiz Ferreira Neves Junior<sup>1,2</sup> e Elaine Cristina Paris<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Embrapa Instrumentação Agropecuária

<sup>2</sup> Departamento de Química – UFSCar

elaine@cnpdia.embrapa.br; luizfnevesjr@gmail.com

Projeto Componente: PC5 Plano de Ação: PA3

---

### Resumo

Neste trabalho sintetizou-se o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, empregando-se o método dos precursores poliméricos. Este óxido foi utilizado em ensaios fotocatalíticos para a degradação do agrotóxico Atrazina. Verificou-se a eficiência do processo de degradação através da análise da constante de velocidade de cada reação. Através deste método observou-se que a melhor eficiência ocorre pelo Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado a partir do NbCl<sub>5</sub> em meio de i-PrOH, foi possível observar também que dois óxidos sintetizados a partir do complexo NH<sub>4</sub>[NbO(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]H<sub>2</sub>O mostraram um caráter inibidor da reação.

**Palavras-chave:** Agrotóxicos, Água, Fotocatálise heterogênea, Pentóxido de Nióbio, Atrazina, Precursores Poliméricos.

### Publicações relacionadas

NEVES JR. L. F.; PARIS E. C.; Síntese de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticulado para a degradação da atrazina. VI workshop da Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, 2012, Fortaleza.

NEVES JR. L. F.; PARIS E. C.; Evaluation of the atrazine degradation by Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanoparticles. XI encontro da Sociedade Brasileira de pesquisa em Materiais – SBPMat XI, 2012, Florianópolis, PS-K74.

---

### Introdução

Durante os últimos três anos o Brasil vem ocupando a posição de maior consumidor de agrotóxicos no mundo. Os impactos à saúde pública são amplos, pois atingem vastos territórios e envolvem os mais diferentes grupos populacionais [AUGUSTO et al., 2012].

De acordo com a Lei nº 7.802/89 são considerados agrotóxicos: os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação de seres vivos considerados nocivos.

O comportamento do agrotóxico no ambiente é bastante complexo. Quando utilizado um agrotóxico, independente do modo de aplicação, possui grande potencial de atingir o solo e as águas, principalmente devido aos ventos e à água das chuvas, que promovem a deriva, a lavagem das folhas tratadas, a lixiviação e a erosão. Além disso, qualquer que seja o caminho do agrotóxico no meio ambiente, invariavelmente o homem é seu potencial

receptor. [HAMBY, 1996] Atualmente, foi constatado que quase todos os reservatórios de água apresentam traços de agrotóxicos. Estas espécies, mesmo em concentrações aceitáveis a normas ambientais, podem acabar ocasionando problemas de saúde humana, devido a efeitos cumulativos. [D. M. Hamby Sci. et al., 2013]

Uma vez realizada a contenção dos resíduos, os mesmos necessitam de tratamento adequado. Os métodos tradicionalmente usados no tratamento de água não são totalmente eficientes [AUGUSTO et al., 2012]., devido a isto, métodos capazes de degradar e mineralizar pesticidas em água tornam-se fundamentais para o sucesso destes processos. Entre os métodos propostos, um dos mais promissores baseia-se na utilização de Processos Oxidativos Avançados (POAs). O princípio de funcionamento destes métodos é a geração de radicais livres altamente oxidantes, levando a quebras sucessivas da estrutura orgânica do resíduo inicial, até que este resulte em CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e subprodutos atóxicos. Um dos métodos possível é fotoexcitação na faixa UV-Visível de alguns semicondutores nanoestruturados.

O pentóxido de nióbio, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, é um semicondutor de grande importância do ponto de vista tecnológico. Como o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresenta grande

absorção de energia na região do ultravioleta, pode ser utilizado na proteção de materiais sensíveis a esta radiação. O Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é particularmente interessante pelas suas notáveis propriedades químicas e físicas que o fazem um material promissor para aplicação na catálise. Dessa maneira, este trabalho teve como objetivos a obtenção de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanométrico pelo método dos precursores poliméricos, e a avaliação da resposta deste catalisador frente à degradação de atrazina por fotocatalise heterogênea com radiação no ultravioleta.

### Materiais e métodos

O pentóxido de Nióbio, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, nanoparticulado foi preparado a partir do método dos precursores poliméricos. Para isto, realizou-se a complexação de cátions de Nióbio provenientes do NbCl<sub>5</sub> (Sigma Aldrich, 99%) ou do NH<sub>4</sub>[NbO(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]H<sub>2</sub>O (CBMM) por Ácido Cítrico Anidro P.A., AC (Vetec) em diversas proporções mols de AC: mols de Nb. Foram utilizados diversos solventes nas sínteses, sendo estes EtOH P.A., i-PrOH P.A. e água destilada. Após 2 dias sob constante agitação e baixo aquecimento, cerca de 3 mL de Etilenoglicol (J. T. Baker) foram gotejados em cada solução obtendo uma espécie de resina (polímero).

Nas primeiras rotas sintéticas foram utilizados HNO<sub>3</sub> ou HCl nas soluções aquosas, afim de solubilizar melhor os sais de Nióbio. A tab 1 abaixo resume as rotas sintéticas.

Nome	Sal	Solv.	T <sub>cri</sub> /°C
A	NbCl <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O, HNO <sub>3</sub>	700
B	NbCl <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O, HCl	700
C	NH <sub>4</sub> [NbO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> OH	700
D	NH <sub>4</sub> [NbO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	700
E**	NH <sub>4</sub> [NbO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	700
F	NH <sub>4</sub> [NbO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O, HCl	700
G	NH <sub>4</sub> [NbO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O, NH <sub>4</sub> OH	1100
H	NH <sub>4</sub> [NbO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ]H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	1100
I	NbCl <sub>5</sub>	EtOH	700
J*	NbCl <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O, HCl	400
K	NbCl <sub>5</sub>	i-PrOH	700

Tab 1: Resumo das rotas sintéticas. \* Realizado sem a adição de E.G.; \*\* Realizado sem A.C. e E.G.

Após a obtenção da solução resultante, a mesma foi submetida à calcinação a T<sub>cal</sub> = 300°C por 4 horas, para o início da pirólise do poliéster. O polímero obtido foi desaglomerado e cristalizado a T<sub>cri</sub> durante 3 horas. As caracterizações das amostras obtidas foram realizadas por difração de Raios X (DRX), com o objetivo de determinar a(s) fase(s) cristalina(s). Para isto, empregou-se um difratômetro de raios X Shimadzu modelo XRD-6000 com radiação Cu K $\alpha$ , operando a 30kV e 30mA, uma velocidade de 1°C min<sup>-1</sup> e 2 $\theta$  variando

de 10 a 80°. No intuito de se observar de forma direta a morfologia dos materiais sintetizados foi usado um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) JEOL, JMS 6701F.

Para o acompanhamento da reação de fotodegradação foram realizados testes fotocatalíticos, empregando-se cerca de 70 mL de solução de Atrazina (10mg L<sup>-1</sup>) e um valor de massa de catalisador igual a 0,01g para as amostras obtidas. Foram realizados ensaios com amostra Comercial (Sigma-Aldrich, 99,9) e com a solução de Atrazina sem a presença de fotocatalisadores. Esses ensaios foram realizados utilizando um fotoreator termostatizado, com fonte de radiação ultravioleta (UVC, emissão máxima em 254 nm). Nos intervalos de 10 minutos as alíquotas foram coletadas e analisadas por espectroscopia UV-Visível em um equipamento Shimadzu UV-1601PC.

### Resultados e discussão

A Fig 1 ilustra a caracterização estrutural e de formação de fases do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por DRX. Ao analisar-se o difratograma abaixo (Fig. 1), é possível verificar que os materiais cristalizados apresentam picos de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> coincidentes aos padrões encontrados no banco de dados Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) n° 030-0873 (ortorrômbico) e/ou 080-2493 (monoclínica), podendo assim, identificar esses materiais como sendo o produto desejado.

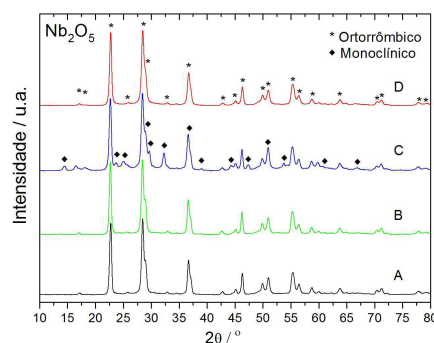


Fig. 1: Difratoograma de raios X das amostras A, B, C e D.

Para a Amostra C são observadas a presença de mais uma fase do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, as fases monoclinica e ortorrômbica. Foi observada também a tendência à formação do óxido ortorrômbico quando se utiliza as sínteses das amostras A, C e D. O que indica que o HNO<sub>3</sub> e o HCl produzem produtos de uma mesma estrutura cristalina, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ortorrômbico, com formação homogênea, ou seja, apresentam apenas uma fase.

A caracterização quanto à forma e tamanho de partículas das amostras segue utilizando as imagens obtidas por MEV-FEG, Figura 2. Pela análise desta figura observa-se que as imagens ilustram as diferenças morfológicas entre as amostras sintetizadas. A tab 2 abaixo resume as formas e tamanho das amostras.

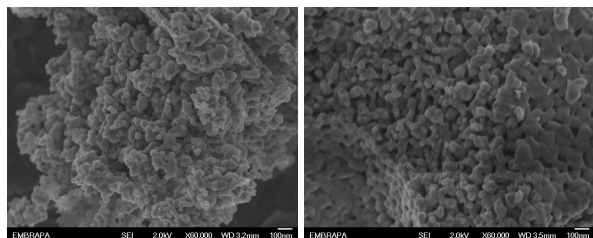


Fig. 2: Imagens obtidas por Microscopia eletrônica das amostras C (esquerda) e E (direita).

O resultado do acompanhamento da degradação da atrazina pela ação conjunta da atividade fotocatalítica do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e da radiação ultravioleta foi avaliada observando a faixa em torno de 265 nm, como observado na fig 2.

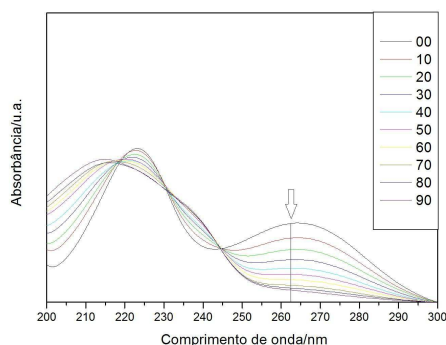


Fig. 3: Espectro UV-Visível da fotodegradação da Atrazina na região 265 nm, nos tempos de 0 até 90 minutos, de cima para baixo na linha indicada.

Através dos valores de Absorbância obtidos na faixa do UV e da Lei de Lambert-Beer, foi calculada a razão C/C<sub>0</sub>.

Considerando a fotodegradação como uma reação da primeira, tem-se:

$$v(t) = \frac{-dC}{dt} = kC$$

$$\ln C/C_0 = -kt$$

A partir da segunda equação acima, obtém-se a constante de velocidade (k), e com ela é possível avaliar qual catalisador apresentou melhor desempenho. As constantes de velocidade obtidas estão listadas na tabela 3 abaixo.

Nome	K	Nome	k
A	0,0442	H	0,0295
B	0,0409	I	0,0519
C	0,0446	J	0,0595
D	0,0345	K	0,093
E	0,0374	Comercial	0,0473
F	0,065	Atrazina	0,0366
G	0,0573		

Diante dos resultados obtidos na tabela 2, foi possível observar que a amostra K apresentou uma performance em relação a fotodegradação da Atrazina muito superior as outras amostras. Ainda assim, mais quatro amostras mostraram-se mais eficientes que a amostra Comercial utilizada, essas amostras, em ordem decrescente de eficiência, são: F, J, G e I. As amostras C, A, B e E mostraram um desempenho inferior em comparação a amostra Comercial, mas mesmo assim aceleraram a degradação do pesticida em questão. As amostras D e H, mostraram-se como inibidores da degradação do pesticida.

### Conclusões

De acordo com os resultados apresentados, constata-se que as melhores condições de síntese para a obtenção da fase Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para ser empregado na fotocatalise da atrazina correspondem à amostra K, ou seja, com a utilização de NbCl<sub>5</sub> como reagente precursor em meio i-PrOH. Verificou-se também que todos os Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sintetizado a partir do precursor NbCl<sub>5</sub> apresentaram-se como catalisadores da reação de fotodegradação da Atrazina, enquanto os óxidos obtidos pelo complexo NH<sub>4</sub>[NbO(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]H<sub>2</sub>O, apresentaram-se tanto catalisadores como inibidores da reação.

### Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio da EMBRAPA, CNPQ, CAPES, FINEP.

### Referências

AUGUSTO, L G S.; CARNEIRO, F F; PIGNATI, W; RIGOTTO, R M; FRIEDRICH, K; FARIA, N M X. BÚRIGO, A.C.; FREITAS, V.M.T.; GUIDUCCI Filho, E. DOSSIÊ ABRASCO – Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde, Rio de Janeiro, 2012

D. M. Hamby Sci. Total Environ 1996, 191(3), 203.

Segurança Química – Agrotóxicos, Ministério do Meio Ambiente. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/segurancaquimica/agrotoxicos> Acesso em: 04 de abril de 2013