

ESTUDO DE NANOCOMPÓSITOS DE HIDROXIAPATITA/ Nb_2O_5 NA FOTODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS

*Henrique Cesar Musetti¹, Tamires Barcellos Fonseca², Luiz Ferreira Neves Júnior¹, Érico dos Reis², Elaine Cristina Paris³

¹PPGQ-DQ-UFSCar, São Carlos, SP. ²Graduação em Bacharelado em Química, UFSCar, São Carlos, SP. ³Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.

*henriquemusetti@gmail.com

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

A busca por metodologias e tecnologias de tratamento de águas que possibilitem remoção eficiente ou a completa mineralização de poluentes orgânicos tem sido crescente. Assim, o presente trabalho objetivou avaliar a atividade *fotocatalítica* de nanopartículas de Hidroxiapatita (HAP) ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), inicialmente puras, na degradação do pesticida Atrazina e, posteriormente, impregnadas com Óxido de Nióbio (Nb_2O_5), a fim de verificar se o nanocompósito assim obtido possibilitaria otimização no processo *fotocatalítico* do pesticida supracitado. Os testes de degradação foram conduzidos em solução aquosa de Atrazina em presença de amostras de: HAP (coprecipitada e hidrotermalizada por 02h e 12h), Nb_2O_5 (obtido via método dos precursores poliméricos e hidrotérmico) e de nanocompósitos com diferentes relações de massa de HAP: Nb_2O_5 obtidos pelos métodos dos precursores poliméricos e hidrotermal em diferentes quantidades em massa. Os resultados obtidos mostraram que foram obtidas nanopartículas de HAP por coprecipitação e de Nb_2O_5 pelo método dos precursores poliméricos e hidrotermal, monofásicas e cristalinas, sendo passíveis de aplicação em fotocatalise heterogênea para a degradação da Atrazina. Foi possível a obtenção dos compósitos com diferentes relações de massa de HAP: Nb_2O_5 pelo método dos precursores poliméricos e por hidrotermalização, sendo que estes apresentaram eficiência inferior à HAP e ao Nb_2O_5 puro sintetizado por estes métodos.

Palavras-chave: Hidroxiapatita; Pentóxido de Nióbio; Atrazina; Pesticida; Fotocatalisadores

STUDY OF NANOCOMPOSITES OF HYDROXYAPATITE/ Nb_2O_5 ON PHOTODEGRADATION OF PESTICIDES

Abstract

The follow for methods and water treatment technologies that enable efficient removal or complete mineralization of organic pollutants have been increasing. Thus, the present study aimed to evaluate the photocatalytic activity of nanoparticles of hydroxyapatite (HAP) ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), initially pure, on degradation of the pesticide Atrazine and subsequently impregnated with Niobium Oxide (Nb_2O_5) in order to verify if the nanocomposite obtained enable optimization in photocatalytic process of the pesticide. The degradation tests were conducted in aqueous solution of atrazine with the presence of samples of: HAP (coprecipitated and hydrothermalized for 02h and 12h), Nb_2O_5 (produced by hydrothermal and polymeric precursors methods) and nanocomposites with various weight ratios of HAP: Nb_2O_5 obtained by the polymeric precursors and hydrothermal methods in different weight proportions. The results showed that HAP nanoparticles were obtained by coprecipitation and Nb_2O_5 by polymeric precursors and hydrothermal methods, single phase and crystalline, being capable of application in heterogeneous photocatalysis for the degradation of Atrazine. Were possible obtain the composites with different mass HAP: Nb_2O_5 by polymeric precursors and hydrothermal methods, and these had significantly lower efficiency than pure HAP and Nb_2O_5 synthesized by these methods.

Keywords: Hydroxyapatite; Niobium Pentoxide; Atrazine; Pesticide; Photocatalysts

1 INTRODUÇÃO

Os pesticidas são considerados como a segunda maior fonte de contaminação de água potável nos países em desenvolvimento (RIBEIRO *et al.*, 2009).

A Atrazina (2-cloro-4-etilamino-6-isopropilamino-1,3,5-triazina) é um herbicida sintético utilizado na agricultura para o controle de ervas daninhas (REZENDE *et al.*, 1999) em culturas como cana-de-açúcar, soja, milho, algodão, feijão etc. (REZENDE *et al.*, 1999 e SANTANA *et al.*, 2003). Sua estrutura e principais propriedades físico-químicas são apresentadas abaixo, na Fig. 1.

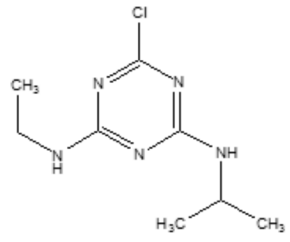
	P.M. (g mol ⁻¹)	215,69
	P.F. (°C)	175-177
	Solubilidade em H ₂ O a 20-25 °C (mg L ⁻¹)	33
	Densidade (g cm ⁻³)	1,187

Figura 1. Propriedades físico-químicas da Atrazina. (REZENDE et al., 1999)

Tanto a Atrazina como seus produtos de degradação por radiação ultravioleta são de elevada toxicidade para os seres vivos (SANTANA *et al.*, 2003) e são classificados, ambientalmente, como micropoluentes (REZENDE et al., 1999).

A hidroxiapatita é um pó branco de fórmula estequiométrica Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ e razão Ca/P igual a 1,67, sendo o fosfato de cálcio mais estável e menos solúvel de todos (COSTA *et al.*, 2009). Possui sítios ácidos, representados pelos íons Ca²⁺, e sítios básicos, representados pelos íons PO₄³⁻, em uma única cela da estrutura cristalina (KIBBY and HALL, 1973), o que favorece sua aplicação em fotocatalise.

O óxido de nióbio (Nb₂O₅) é um semicondutor que apresenta grande absorção de energia na região do ultravioleta, podendo, inclusive, ser utilizado na proteção de materiais sensíveis a esta radiação. O Brasil é o maior produtor mundial de nióbio e, como destaca (NEVES JR., 2011), o nióbio, devido às suas propriedades físicas e químicas tem se apresentado um material interessante para catalise. Especialmente o Nb₂O₅ tem apresentado boa resposta para fotodegradação de moléculas com grupos fenólicos (KARUNAKARAN and DHANALAKSHMI, 2009).

O presente trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade *fotocatalítica* de nanopartículas de Hidroxiapatita, HAp (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), inicialmente puras, na degradação do pesticida Atrazina e, posteriormente, impregnadas com Óxido de Nióbio (Nb₂O₅), a fim de verificar se esta impregnação resulta em uma otimização no processo *fotocatalítico* do pesticida supracitado.

O processo de fotodegradação objetivado baseou-se nos Processos Oxidativos Avançados (POAs), em que há a geração de radicais livres altamente oxidantes que levam a quebras sucessivas da estrutura orgânica do substrato inicial até sua completa mineralização ou produção de produtos atóxicos (RIBEIRO *et al.*, 2009). Neste sentido, fotocatalisadores em escala nanométrica são bastante interessantes devido à sua alta área superficial específica, uma vez que a efetividade do processo catalítico em catalise heterogênea depende diretamente deste fator (RIBEIRO *et al.*, 2009).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 SÍNTESE DO Nb₂O₅.

A obtenção de Nb₂O₅ por meio do método dos precursores poliméricos se deu por meio de reação entre Complexo Amoniacal NH₄[NbO(C₂O₄)₂H₂O]H₂O_n e Ácido Cítrico seguida de adição de Etilenoglicol, sob agitação, à temperatura de aproximadamente 90 °C. Após isto, a viscosidade do poliéster obtido foi ajustada em 11,5 cP. Esta resina foi, então, tratada termicamente à 300 °C (4h) e, posteriormente, à 700 °C (3h)

Nb₂O₅ foi obtido, também, por meio do método hidrotermal que consistiu na adição de 10 mL de solução NH₄OH à uma solução de Complexo Amoniacal NH₄[NbO(C₂O₄)₂H₂O]H₂O_n sob agitação. Tal mistura reacional foi tratada termicamente por 12h sob temperatura de 200 °C. O produto obtido desta forma foi posteriormente lavado, centrifugado e seco.

2.2 SÍNTESE DA HIDROXIAPATITA (HAP).

As nanopartículas de HAP foram sintetizadas pelo método de *coprecipitação* (COP) seguida do envelhecimento por *hidrotermalização* (150 °C por 0, 2 e 12 h). O procedimento consistiu em promover, inicialmente, reação entre sais de fosfato controlando-se o pH (11) com NH₄OH em presença de N₂ (Equação 1).



2.3 SÍNTESE DO COMPÓSITO Nb_2O_5 :HAP (COP).

As metodologias para a obtenção dos compósitos foram as mesmas descritas em 2.1. Entretanto, à metodologia dos precursores poliméricos acrescentou-se uma etapa de adição de certa massa de HAP (COP) à resina obtida, antes do tratamento térmico desta, a fim de obter compósitos com relações massa/massa iguais a Nb_2O_5 :HAp (COP) (4:1) e Nb_2O_5 :HAp (COP) (6:1)

No caso da metodologia hidrotermal, quantidade de HAP (COP) para a obtenção de compósitos nas proporções supramencionadas foi adicionada ao meio reacional antes do tratamento térmico desta.

2.4 CARACTERIZAÇÃO

Os pós do sistema HAP: Nb_2O_5 , assim como os pós de HAP e Nb_2O_5 foram submetidos às seguintes técnicas de caracterização: Difração de raios X (DRX); Espectrofotometria na região do infravermelho; Microscopia Eletrônica de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG).

2.5 ENSAIOS DE FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Para a avaliação da efetividade dos materiais sintetizados (HAP, Nb_2O_5 e HAP: Nb_2O_5) para fotocatalise empregou-se os mesmos com massas variando de 0,01 a 0,1 g em um volume de 70 mL de solução (5 mg L^{-1}) do pesticida atrazina (Aldrich, 98,8%).

As medidas foram realizadas sob radiação ultravioleta-visível (UV-Vis), em um reator fotocatalítico constituído por uma câmara de madeira. No interior do reator foram acopladas seis lâmpadas, que emitiram radiação UVC (Lamps Phillips TUV, 15 W, intensidade máxima em 254 nm). Sob a câmara foram inseridos agitadores magnéticos, nos quais foram posicionados os béqueres de 100 mL. Além disso, foi acoplado um sistema de resfriamento à mesma, a fim evitar o superaquecimento.

A eficiência da degradação foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis, utilizando o espectrofotômetro Shimadzu UV-1601PC.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A amostra de HAP não hidrotermalizada apresentou melhores resultados na fotodegradação do pesticida e, por isso, foi selecionada para a síntese dos compósitos do sistema HAP: Nb_2O_5 ; Além disso, Os melhores resultados dos testes de fotodegradação da atrazina que foram concordantes para a HAP e o Nb_2O_5 ocorreram com a massa de 0,01 g do fotocatalisador. Portanto, essa massa foi mantida para os compósitos obtidos por ambos os métodos: precursores poliméricos (1:4PP e 1:6PP) e hidrotermal (1:4H12 e 1:6H12).

A Figura 2 apresenta os resultados obtidos na fotodegradação da atrazina (5 mg L^{-1}) na presença de 0,01 g de HAP, Nb_2O_5 (PP e H12), dos compósitos 1:4 (PP e H12) e 1:6 (PP e H12). A fim de fornecer informações sobre a cinética da fotodegradação, as constantes de velocidade (k) para estas amostras foram calculadas considerando que este processo é de pseudo primeira-ordem. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 2.

Tabela 1. Descrição das siglas utilizadas

Amostra	Composição	Método de Síntese	Parâmetros da Síntese
HAP	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	Coprecipitação	T= Ambiente
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{PP}$	Nb_2O_5	Precusores Poliméricos	Síntese: 3 AC : 1Nb, pH = 1 Calcinação: 700°C / 3 h
* 1:4PP	1 mol HAP 4 mols Nb_2O_5		Dispersão de HAP nas condições de síntese do $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{PP}$. Calcinação: 700°C / 3 h
* 1:6PP	1 mol HAP 6 mols Nb_2O_5		
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H12}$	Nb_2O_5	Hidrotermalização	10 mL NH_4OH Hidrotermalização: 200°C / 12 h
* 1:4H12	1 mol HAP 4 mols Nb_2O_5		Dispersão de HAP nas condições de síntese do $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H12}$. Hidrotermalização: 200°C / 12 h
* 1:6H12	1 mol HAP 6 mols Nb_2O_5		

* Compósitos

Figura 2. Curva de fotodegradação da atrazina sob radiação ultravioleta na presença de 0,01 g de Hidroxiapatita (HAP), Nb_2O_5 (PP e H12), dos compósitos 1:4 (PP e H12) e 1:6 (PP e H12).**Tabela 2.** Valores das constantes de velocidade para a degradação da atrazina na presença de 0,01 g do fotocatalisador.

Amostra	k / min^{-1}
HAP	0,00785
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{PP}$	0,01310
1:4PP	0,00246
1:6PP	0,00498
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H12}$	0,00507
1:4H12	0,00246
1:6H12	0,00137

A partir dos resultados da Tabela 2, observa-se que as melhores constantes de velocidade foram encontradas para as amostras $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{PP}$, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H12}$ e HAP, com $k_{\text{Nb}_2\text{O}_5\text{H12}} < k_{\text{HAP}} < k_{\text{Nb}_2\text{O}_5\text{PP}}$. O maior valor da constante de velocidade foi encontrado para a solução contendo $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{PP}$ ($k = 0,01310 \text{ min}^{-1}$), valor superior aos encontrados para os compósitos. Sendo assim, é possível concluir que os compósitos sintetizados pela metodologia descrita não potencializaram o efeito fotocatalítico do Nb_2O_5 sobre a degradação do pesticida atrazina, como desejado.

4 CONCLUSÃO

Pela análise dos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que foram obtidas nanopartículas de HAP por coprecipitação e de Nb_2O_5 pelo método dos precursores poliméricos e hidrotermal, monofásicas e cristalinas, sendo passíveis de aplicação em fotocatalise heterogênea para a degradação da atrazina. Verificou-se que foi possível a obtenção dos compósitos com diferentes relações molares de HAP: Nb_2O_5 pelo método dos precursores poliméricos e por hidrotermalização, sendo que estes apresentaram eficiência inferior à HAP e ao Nb_2O_5 puro sintetizado por estes métodos. Fato este, que foi atribuído à possível adsorção da atrazina pela HAP, diminuindo a eficiência do processo.

AGRADECIMENTOS

CNPq, Embrapa (Projeto Embrapa N° 03.11.01.027.00.00)

REFERÊNCIAS

- RIBEIRO, C. *et al.* Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Quim. Nova*, v.32, n. 8, p.2181-2190, 2009.
- REZENDE, M. O. O.; LANDGRAF, M. D.; JAVARONI, R. C. A. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. *Quim. Nova*, v.22, p.58-64, 1999.
- SANTANA, H.; BONANCÊA, C. E.; TAKASHIMA, K. Fotocatalise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Quim. Nova*, v. 26, n. 6, p.807-811, 2003.
- COSTA, A. C. F. M. *et al.* Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4.3, p.29-38, 2009.
- KIBBY, L.C.; HALL, K.W. Dehydrogenation of alcohols and hydrogen transfer from alcohols to ketones over hydroxyapatite catalysts. *J. Catal.* 31, p.65-73, 1973.
- NEVES JÚNIOR, L. F. Síntese de Nb₂O₅ nanoparticulado para a degradação de pesticidas. 48 p. Monografia de Conclusão de Curso de Bacharelado em Química Tecnológico. Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2011.
- KARUNAKARAN, C.; DHANALAKSHMI, R. Selectivity in photocatalysis by particulate semiconductors. *Central European Journal of Chemistry*, v. 7, n. 1, p. 134-137, Mar 2009.

LIBERAÇÃO LENTA DE NUTRIENTES A PARTIR DE NANOCOMPOSITOS CARREGADOS COM ARGILOMINERAIS

*André R. T. Serafim¹, Adriel Bortolin¹, Fauze Ahmad Aouada², Caue Ribeiro¹, Luiz Henrique Capparelli Mattoso¹

¹Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP. ²Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, UNESP. Departamento de Física e Química, Ilha Solteira, SP.
*sera.adr@gmail.com

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

Foram utilizados nanocompósitos baseados em hidrogéis desenvolvidos anteriormente no grupo de pesquisa, com o objetivo de avaliar seu potencial como veículo carreador para liberação controlada de ureia. Os resultados mostraram que a liberação de ureia é responsiva a mudanças de pH e a presença de MMt. Observou-se maiores taxas de liberação em pH básico e uma liberação mais lenta para os nanocompósitos carregados com maiores quantidades de argilomineral. A hidrólise do material também contribuiu significativamente para o aumento do nutriente carregado e liberado pelos nanocompósitos. A presença do argilomineral no nanocompósito se mostrou um fator importante para a viabilidade de sua aplicação, pois aumentou a capacidade de carregamento para a fonte nutritiva estudada, contribuindo ainda de maneira significativa para a diminuição do custo final do produto. Os resultados obtidos mostraram que os nanocompósitos obtidos são potencialmente aplicáveis em sistemas de liberação lenta/controlada de ureia.

Palavras-chave: Nanocompósito, liberação controlada, ureia .

SLOW RELEASE OF NUTRIENTS FROM NANOCOMPOSITES HYDROGELS**Abstract**

Nanocomposite hydrogels developed previously on the research group were used in order to evaluate