



REMEDIÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM AGROTÓXICOS UTILIZANDO PENTÓXIDO DE NIÓBIO NANOPARTÍCULADO SINTETIZADO A PARTIR DO OXALATO AMONÍACAL DE NIÓBIO POR DIFERENTES ROTAS

L.F. Neves-Júnior^{1,2}, E.D.W. dos Reis^{1,2}, L.C. Santos^{1,2}, H.C. Musetti^{1,2}, E.C. Paris²

(1) Departamento de Química, DQ/UFSCar, Rodovia Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, luizfnevesjr@gmail.com

(2) Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, 13560-970, São Carlos, SP, elaine.paris@embrapa.br

Resumo: A contaminação do meio ambiente é apontada como um dos maiores problemas da sociedade moderna. Pesticidas e fertilizantes químicos são considerados uma das maiores fontes de contaminação de água potável nos países em desenvolvimento. Os métodos tradicionalmente usados no tratamento de água não são totalmente eficientes, 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 (POA). Neste caso, mais especificamente utilizando a fotoexcitação de um semicondutor nanoestruturado na faixa UV-Visível. O Pentóxido de Nióbio, Nb_2O_5 , apresenta-se como um semicondutor promissor para aplicação em fotocatalise, além de suas notáveis características físico-químicas. Neste trabalho verificou-se a efetividade da degradação fotocatalítica de agrotóxicos utilizando Nb_2O_5 .

Palavras-chave: Pentóxido de Nióbio, pesticida, POA, água, catálise heterogênea.

REMEDIATION OF WATER CONTAMINATED WITH PESTICIDES USING NIOBIUM PENTOXIDE NANOPARTICULATE SYNTHESIZED FROM AMONÍACAL NIOBIUM OXALATE BY DIFERENT ROUTES

Abstract: The contamination of the environment is identified as one of the major problems of modern society. Pesticides and chemical fertilizers are considered a major source of contamination of drinking water in developing countries. The traditional methods used in water treatment are not totally effective, due to this, methods capable of degrading and mineralizing pesticide in water become critical to the success of these procedures. Among the proposed methods, one of the more promising is based on the use of Advanced Oxidation Processes (AOP). In this case, specifically using photoexcitation of a nanostructured semiconductor in the UV-Visible range. The niobium pentoxide, Nb_2O_5 , appears as a promising for application in semiconductor photocatalysis, beyond its remarkable physical and chemical characteristics. In this work, we verified the effectiveness of the photocatalytic degradation of pesticides using Nb_2O_5 .

Keywords: Niobium Pentoxide, pesticide, AOP, water, heterogeneous catalysis.

1. Introdução

A partir da década de 50, iniciou-se a chamada Revolução Verde, que consiste na drástica evolução do processo tradicional de cultivo agrícola, com a inserção de novas tecnologias, e visando ampliar a produção extensiva agrícola, mais especificamente as *commodities*. As tecnologias empregadas nesse processo envolvem na maioria dos casos, o uso de agrotóxicos, com a finalidade de controlar doenças e aumentar a produtividade.

Segundo Spadotto, citado por Pereira et al. (2011), o consumo brasileiro de agrotóxicos aumentou cerca de 700%, entre 1964 e 1998. No mesmo período a área ocupada com lavouras aumentou apenas 78%, confirmando a utilização excessiva de pesticidas. Além disto, a partir de 2010 o Brasil tornou-se o maior consumidor mundial de agrotóxicos, englobando cerca de 19% do mercado mundial. (CARNEIRO et al. 2012)

Os agrotóxicos, juntamente com os fertilizantes, são as maiores fontes de contaminação de água potável em países em desenvolvimento, como o Brasil, segundo Lagaly et al. (2001). Tais excessos são consequência do uso descontrolado, da aplicação de doses elevadas e/ou desnecessárias, além do cultivo em locais próximos a reservas aquíferas. Esta forma de poluição ultrapassa as barreiras ambientais tornando-se um problema de saúde coletiva, e que necessita de uma rápida e eficiente remediação, buscando minimizar os danos e evitando que atinja outros meios.

Em seu trabalho, Pelizzetti et al. (1990), verificou que os processos tradicionais para a degradação de agrotóxicos, mostraram-se ineficazes, lentos ou apenas transferiam o problema para outro lugar. Mediante a isto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) aparecem como uma alternativa interessante e promissora para a re-

solução do dado problema. O princípio de funcionamento dos POAs é a geração de radicais livres altamente oxidantes, levando a quebras sucessivas da estrutura orgânica do resíduo inicial, até que este resulte em CO_2 , H_2O e subprodutos atóxicos. POA é a classificação mais abrangente de processos que buscam mineralizar espécies orgânicas, transformando compostos tóxicos em atóxicos. Neste presente trabalho, o POA utilizado foi a fotoexcitação de um semiconductor. O semiconductor escolhido foi o Pentóxido de Nióbio, Nb_2O_5 , e a faixa de radiação utilizada para sua excitação foi o Ultravioleta.

O Nb_2O_5 foi escolhido como fotocatalisador, pois, de acordo com Brayner e Bozon-Verduraz et al. (2003) e Zhao et al. (2012), vem recebendo atenção crescente no campo da catálise, principalmente para a degradação de contaminantes orgânicos, devido a características, como a absorção de energia na região do ultravioleta, próximo de 365 nm e ao *band gap* de aproximadamente 3,4 eV. Além disto, o Brasil detém 98% das reservas conhecidas de Nióbio no mundo, cerca de 840.000.000 toneladas, fazendo com que o apelo pelo uso deste metal aumente, atribuindo ao Nb_2O_5 grande importância do ponto de vista tecnológico, podendo torna-lo um material estratégico para o país.

Este presente trabalho teve como objetivo principal avaliar uma possibilidade de empregar e agregar valor a um material abundante no Brasil, o nióbio buscando contribuir com a resolução de um problema ambiental e de saúde coletiva, a contaminação da água por agrotóxicos. Desta maneira, procurou-se traçar paralelos entre as características estruturais, morfológicas, superficiais do Nb_2O_5 sintetizado e a sua atividade fotocatalítica frente a dois agrotóxicos amplamente usados.

2. Materiais e Métodos

O Nb_2O_5 foi sintetizado por métodos distintos utilizando o oxalato amoniacal de nióbio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ cedido pela CBMM. Os métodos utilizados foram o dos precursores poliméricos (MPP) e *Soft Chemical Route* (SCR), adaptado do descrito por Brayner e Bozon-Verduraz et al. (2003). Em ambos os casos, as sínteses foram realizadas por diferentes rotas sintéticas, buscando sempre a mais eficiente resposta fotocatalítica frente aos agrotóxicos utilizados. O primeiro método consiste da complexação do metal, seguido da formação de um polímero, e este por sua vez passa por calcinação e/ou outro método de eliminação de orgânicos. Para a complexação foi utilizado ácido cítrico Synth P.A. ACS (AC), em meio aquoso, e em diferentes proporções molares, e a polimerização foi realizada utilizando o diol etilenoglicol Synth P.A. (EG). Após esta etapa, os produtos obtidos foram calcinados a 300°C por 4 horas, sob taxas de aquecimento de 2°Cmin^{-1} , seguida de cristalizações a diferentes temperaturas. O fluxograma esquematizando o método pode ser observado na Figura 1.

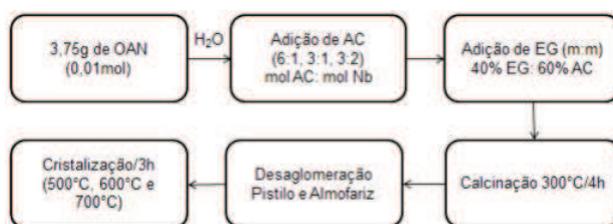


Figura 1. Fluxograma descritivo do método dos precursores poliméricos

O método *Soft Chemical Route* consiste na decomposição do precursor de nióbio, utilizando NH_4OH por 144 horas a 80°C , após isto o produto da reação é submetido a cristalizações semelhantes ao método anterior. O fluxograma esquematizando o método pode ser observado na Figura 2.

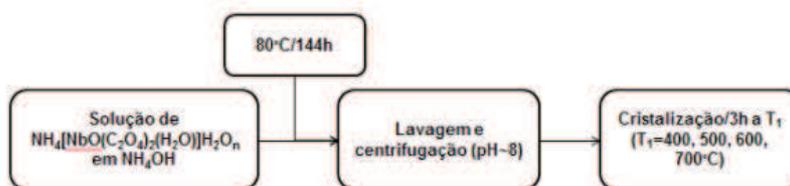


Figura 2. Fluxograma descritivo do método *Soft Chemical Route*.

Após a obtenção dos materiais, todos foram submetidos a caracterizações físico-químicas como difração de raios X (DRX); espectroscopias Raman, na região do infravermelho, de refletância difusa na região do ultravioleta; microscopias eletrônicas; medidas de potencial zeta. Estas análises foram importantes para conhecer as características que fossem relevantes para a fotocatalise, como morfologia, estrutura, estabilidade, entre outras.

Simultaneamente as caracterizações, foram realizados ensaios fotocatalíticos para verificar a eficiência e o desempenho das amostras de Nb_2O_5 sintetizadas por meio da degradação de atrazina e imazaquin. Os testes foram feitos comparando as diferentes amostras nas mesmas condições e em triplicata. Foram utilizados cerca de 80 mL de solução contendo $0,01\text{g L}^{-1}$ de pesticida para cada 0,01 g de amostra de Nb_2O_5 . Em todos os casos utilizou-se um fotorreator termostatizado com fonte de radiação UVC (emissão máxima em 254nm). A cada intervalo de 10 minutos, amostras foram coletadas e analisadas pela técnica de Espectroscopia UV/Visível.

3. Resultados e Discussão

A avaliação das fases cristalinas de Nb₂O₅ foi realizada por DRX. Os difratogramas de raios-X das amostras obtidas nas sínteses realizadas são apresentados na Figura 3. É possível observar que as amostras apresentaram certo grau de cristalinidade, sendo possível verificar a definição dos picos. Os padrões dos picos obtidos se assemelham as fases pseudo-hexagonal, TT-Nb₂O₅, e ortorrômbica, T-Nb₂O₅, de acordo com o Joint Committee on Powder Diffractions Standards.

Foram obtidos espectros Raman das amostras sintetizadas pelos três métodos em questão, com a finalidade de confirmar a identidade das fases observadas nos difratogramas acima. A Figura 4 a esquerda apresenta o espectro das amostras obtidas pelo MPP variando a proporção de AC:Nb. De acordo com Jehng e Wachs et al. (1991), o aumento da cristalinidade ocasiona uma leve diferença entre os valores de deslocamento Raman de ~650 cm⁻¹ para a fase TT- e ~690 cm⁻¹ pra a T-, apesar disto as estruturas se mantêm muito similares.

São apresentados ainda na Figura 4 a direita os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras obtidas pelo MPP, variando a proporção AC:Nb. As bandas dessa Figura são atribuídas a: ν= 560 cm⁻¹(#1) vibração angular Nb-O; ν= 600 a 670 cm⁻¹ (#2) vibração angular Nb-O-Nb; ν= 800 a 880 cm⁻¹ (#3) estiramento Nb=O; ν~ 940 cm⁻¹ (#4) estrutura distorcida de Nb-O.

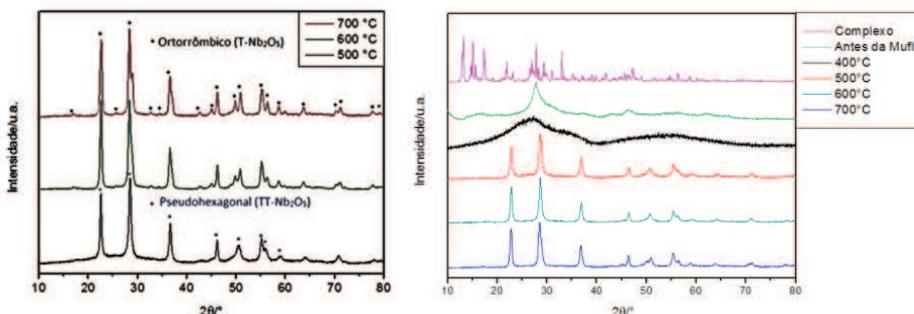


Figura 3. DRXs das amostras sintetizadas pelo método dos precursores poliméricos (esquerda) e soft chemical route (direita), ambos variando a temperatura de cristalização.

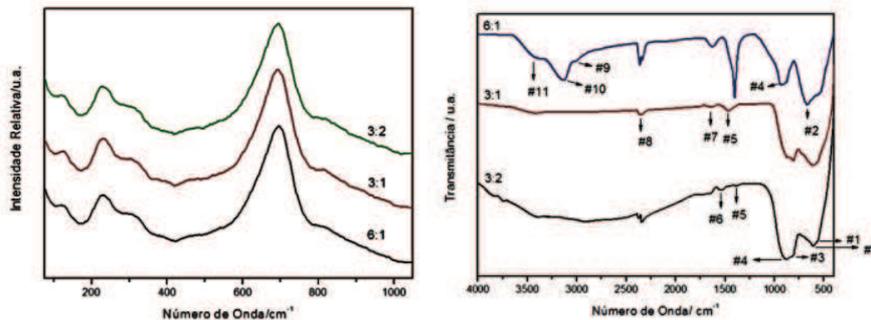


Figura 4. Espectros de Raman (esquerda) e de infravermelho com transformada de Fourier (direita) de amostras sintetizadas pelo MPP, variando a proporção molar de AC:Nb.

Na Figura 5, são apresentados o espectro UV-vis da degradação de atrazina utilizando Nb₂O₅ (esquerda) e um gráfico de C/C₀ em função de tempo para as amostras sintetizadas pelo SCR variando a temperatura de cristalização.

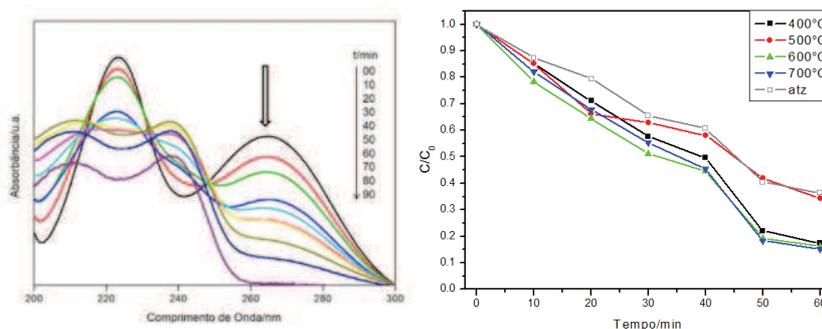


Figura 5. Espectro da degradação de Atrazina (esquerda) e gráfico C/C₀ evidenciando a eficiência da degradação.

Através das características dos gráficos C/C_0 por tempo, considerou-se a fotodegradação da atrazina como uma reação de 1ª ordem. Utilizando as relações obtidas C/C_0 e a equação de cinética de 1ª ordem, foram calculadas as constantes de reação (k), ou neste caso, as constantes de degradação. Os valores de k obtidos foram padronizados para a fotólise direta da atrazina com valor de k igual a $0,0062 \text{ min}^{-1}$ e alguns dos valores mais expressivos são os das amostras sintetizadas pelo MPP utilizando 3 mols de AC pra cada mol de Nb e cristalizada a 700°C , k é igual a $0,0120 \text{ min}^{-1}$.

4. Conclusões

De acordo com os resultados apresentados na seção anterior, na literatura utilizada e nos objetivos propostos, pode se concluir que:

- A maioria das NPs de Nb_2O_5 sintetizadas pelos MPP e MD apresentaram potencial para a aplicação como fotocatalisadores de POAs;
- Em relação as fases do Nb_2O_5 obtidas e caracterizadas, as três, $\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{TT-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$; apresentaram respostas fotocatalíticas promissoras do ponto de vista da velocidade de degradação do poluente em questão.
- O MPP mostrou-se como método em que foram sintetizados os fotocatalisadores mais eficientes, mais especificamente quando utilizou-se a proporção de 3 mols de AC por mol de Nb.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, Embrapa e UFSCar.

Referências

- BRAYNER, R.; BOZON-VERDURAZ, F. Niobium pentoxide prepared by soft chemical routes: morphology, structure, defects and quantum size effect. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, n. 7, p. 1457-1466, 2003.
- CARNEIRO, F. et al. Dossiê ABRASCO - Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. Agrotóxicos, saúde, ambiente e sustentabilidade. Rio de Janeiro: ABRASCO. Parte 2.
- JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. Structural Chemistry and Raman-Spectra of Niobium Oxides. *Chemistry of Materials*, v. 3, n. 1, p. 100-107, Jan-Feb 1991..
- LAGALY, G. Pesticide-clay interactions and formulations. *Applied Clay Science*, v. 18, n. 5-6, p. 205-209, May 2001.
- PELIZZETTI, E. et al. Photocatalytic degradation of atrazine and other S-Triazines herbicides. *Environmental Science & Technology*, v. 24, n. 10, p. 1559-1565, Oct 1990.
- PEREIRA, S. V. Degradação da Atrazina Pelo Processo UV/ H_2O_2 e Ozônio, Identificação dos Intermediários e Avaliação da Atividade Estrogênica. 2011. 168 Tese de doutorado (Tese de Doutorado). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química - UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- ZHAO, Y. et al. Nanostructured Nb_2O_5 catalysts. *Nano Reviews*, v. 3, n. 17631, 2012.