

ISSN 2175-8395

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

REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO

ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012

Maria Alice Martins
Morsyleide de Freitas Rosa
Men de Sá Moreira de Souza Filho
Nicodemus Moreira dos Santos Junior
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Fortaleza, CE
2012

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452,
CEP 13560-970 – São Carlos, SP
Fone: (16) 2107-2800
Fax: (16) 2107-2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Embrapa Agroindústria Tropical

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE
Fone: (85) 3391-7100
Fax: (85) 3391-7109
<http://www.cnpat.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpat.embrapa.br

**Comitê de Publicações da Embrapa
Instrumentação**

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira
Milorí, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra
Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula
Herrmann Júnior

**Comitê de Publicações da Embrapa
Agroindústria Tropical**

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama
Membros: Diva Correia, Marlon Wagner Valentim
Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana
Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano
Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley
Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto

Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner

Imagens da capa:

Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures
Mourão, Viviane Soares

Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares

Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes,
Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice,
Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior

Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

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 VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São
Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular

ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa. Morsyleide de
Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira
dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz
Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria
Tropical.

© Embrapa 2012



SÍNTESE DE Nb₂O₅ NANOPARTICULADO PARA DEGRADAÇÃO DA ATRAZINA

Luiz Ferreira Neves Junior^{1,2} e Elaine Cristina Paris¹

¹ Embrapa Instrumentação Agropecuária

² Departamento de Química – UFSCar

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

Projeto Componente: PC5

Plano de Ação: PA3

Resumo

Neste trabalho sintetizou-se o Nb₂O₅, empregando-se o método dos precursores poliméricos. Este óxido foi utilizado em ensaios fotocatalíticos para a degradação do pesticida Atrazina, resultando em dois produtos, que apresentaram concentrações diferentes para cada caso. Verificou-se que a maior eficiência no processo de degradação ocorre entre 0 e 1 h de exposição à radiação ultravioleta e que a melhor resposta fotocatalítica encontrada foi observada para a amostra de menor tamanho médio de partículas, sugerindo que o reagente precursor NbCl₅ em meio a HCl é a rota mais eficiente na obtenção de Nb₂O₅ pelo método empregado.

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

Introdução

Atualmente, foi constatado que quase todos os reservatórios de água apresentam traços de pesticidas orgânicos. Estas espécies, mesmo em concentrações aceitáveis a normas ambientais, podem acabar ocasionando problemas de saúde humana, devido a efeitos cumulativos.

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 [1], 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 CO₂, H₂O e subprodutos atóxicos. Entre

os métodos possíveis estão a ozonólise [2], a reação Fenton [3] e a fotoexcitação na faixa ultravioleta-visível de alguns semicondutores nanoestruturados, sendo que os mais estudados são o TiO₂ [4-5] e o ZnO [3]. O pentóxido de nióbio, Nb₂O₅, é um semicondutor de grande importância do ponto de vista tecnológico. Como o Nb₂O₅ apresenta grande absorção de energia na região do ultravioleta, pode ser utilizado na proteção de materiais sensíveis a esta radiação. O Nb₂O₅ 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 Nb₂O₅ 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_2O_5 , nanoparticulado foi preparado a partir do método dos precursores poliméricos. Para isto, realizou-se a complexação de cátions de Nióbio provenientes do $NbCl_5$ (Sigma Aldrich, 99%) ou do complexo $NH_4[NbO(C_2O_4)_2H_2O]H_2O$ (CBMM) por Ácido Cítrico Anidro, AC (Dinâmica P.A.) na proporção 3 mols AC:1 mol Nb. Adicionou-se etilenoglicol, EG (Synth) ao complexo produzido, respeitando a proporção 60%: 40% em massa de AC: EG. A seguir, submeteu-se o meio reacional ao aquecimento de $90^\circ C$, a fim de favorecer a reação de poliesterificação. Em algumas rotas sintéticas foram utilizados HNO_3 ou HCl para otimizar esta solubilização. A Tabela 1 mostra um resumo das rotas sintéticas.

Nº da Amostra	Reagente	Meio	$T_1/^\circ C$	t_1/h	$T_2/^\circ C$	$t_2/^\circ C$
1	$NbCl_5$	HNO_3	300	4	700	3
2	$NbCl_5$	HCl	300	4		
3	$NbCl_5$	HCl	300	4	700	3
4	$NH_4[NbO(C_2O_4)_2H_2O]H_2O$ *	NH_4OH *	300	4	300	3
5	$NH_4[NbO(C_2O_4)_2H_2O]H_2O$ *	NH_4OH	300	4	300	3
6	$NH_4[NbO(C_2O_4)_2H_2O]H_2O$ *	NH_4OH	300	4		
7	$NH_4[NbO(C_2O_4)_2H_2O]H_2O$ *	NH_4OH	300	4	700	3
8	$NH_4[NbO(C_2O_4)_2H_2O]H_2O$ *		300	4		
9	$NH_4[NbO(C_2O_4)_2H_2O]H_2O$ *		300	4	700	3

Tabela 1: Resumo das rotas sintéticas. *Dissolução-precipitação com NH_4OH .

Após a obtenção da solução resultante, a mesma foi submetida à calcinação a $300^\circ C$, para o início da pirólise do poliéster. O polímero obtido foi desaglomerado e cristalizado com tratamento térmico em temperaturas na ordem de $700^\circ C$.

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 $1^\circ C \text{ min}^{-1}$ e 2θ 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 30 mL de solução de Atrazina (5 mg L^{-1}) e um valor de massa de catalisador igual a 0,01g para as AMOSTRAS 1, 3, 7, 9. Estes ensaios de foram realizados utilizando-se um fotorreator termostatizado, com fonte de radiação ultravioleta (UVC, emissão máxima em 254 nm). Nos intervalos 2^n , onde n corresponde a números inteiros, as alíquotas foram coletadas e analisadas por espectroscopia UV-Visível em um equipamento Shimadzu UV-1601PC

Resultados e discussão

A Figura 1 ilustra a caracterização estrutural e de formação de fases do Nb_2O_5 por DRX. Ao analisar-se o difratograma abaixo (Fig. 1), é possível verificar que os materiais cristalizados apresentam picos de Nb_2O_5 coincidentes aos padrões encontrados no banco de dados Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS) nº 030-0873 (ortorrômbico) e/ou 080-2493 (monoclínica), podendo assim, identificar esses materiais como sendo o produto desejado.

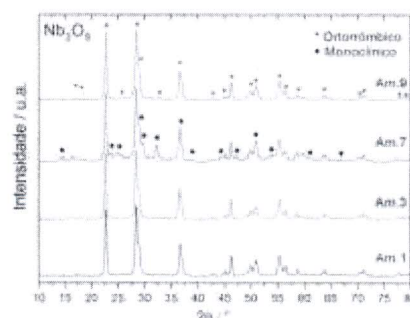


Fig. 1: Difratograma de raios X das Amostras 1, 3, 7 e 9.

Para a AMOSTRA 7 são observadas a presença de mais uma fase do Nb_2O_5 , as fases monoclínica e ortorrômbica. Foi observada também a tendência à formação do óxido ortorrômbico quando se utiliza as sínteses das AMOSTRAS 1, 3 e 9. O que indica que o HNO_3 e o HCl produzem produtos de uma mesma estrutura cristalina, Nb_2O_5 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. Verifica-se a presença de aglomerados de partículas com formas aproximadamente esféricas para as AMOSTRAS 1, 7 e 9, e aglomerados na forma de Agulhas para a AMOSTRA 3. A AMOSTRA 1 apresenta os maiores tamanhos de partículas com diâmetros que variam de 45 a 60nm. A AMOSTRA 3 apresenta as partículas com menores diâmetros, que variam de 8 a 15nm. As AMOSTRAS 7 e 9 apresentam partículas que variam de 20 a 45nm. Observa-se que há diferenças significativas nos tamanhos e formas das partículas de Nb_2O_5 obtidos nas diferentes rotas empregadas.

O resultado do acompanhamento da degradação da atrazina pela ação conjunta da

atividade fotocatalítica do Nb_2O_5 e da radiação ultravioleta pode ser observado nas Figuras 3a-c.

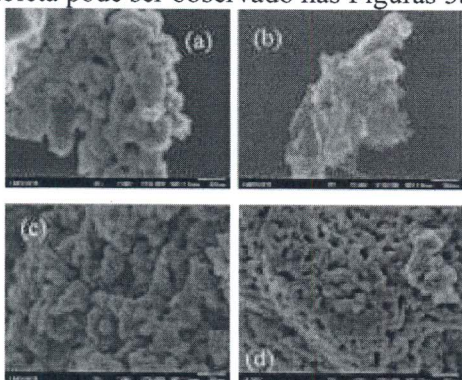


Fig. 2: Imagens obtidas por microscopia eletrônica das Amostras 1(a), 3(b), 7(c) e 9(d).

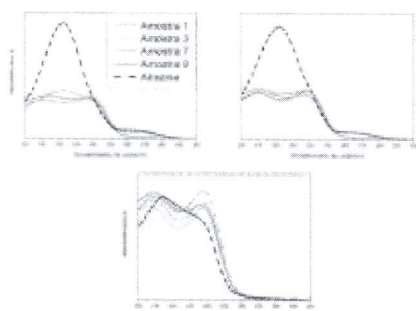


Fig. 3: Espectro na região do UV-Visível da degradação da Atrazina submetida à radiação UV em períodos iguais a 1 h (a), 2 h (b) e 4 h (c).

Ao analisar os espectros obtidos (Figura 3a-c), observa-se que a degradação da atrazina ocorre com a formação de produtos intermediários que são identificados no gráfico como bandas #1 e #2. No espectro da primeira hora (Fig. 3a) é possível notar uma acentuada degradação da banda que corresponde ao pesticida (222 nm), resultando consequentemente na banda #1, em torno de 210 nm e na banda #2, em aproximadamente 240 nm. Para o tempo de 2 h (Figura 3b) verifica-se que as bandas dos produtos intermediários se definem melhor, sugerindo uma maior degradação da atrazina. Na Figura 3c, que é referente ao tempo de 4h, observa-se o processo de fotólise direta da atrazina pela radiação ultravioleta. Os produtos de degradação da atrazina já foram caracterizados pela literatura [6], porém serão realizadas caracterizações posteriores para a comparação dos espectros obtidos.

Na Figura 4 está demonstrada a variação da concentração de atrazina degradada (C/C_0), obtida a partir dos resultados ilustrados na Figura 3, para as bandas #1 e #2.

Pela análise da Figura 4 observa-se que o tempo de maior eficiência encontra-se entre 0 e 1h, sendo que a partir deste período a degradação

permaneceu praticamente constante. A AMOSTRA 3 mostrou-se mais eficaz que as outras, seguida da AMOSTRAS 7 e 9. A AMOSTRA 1 obteve o pior desempenho. O melhor desempenho na degradação pela AMOSTRA 3 se deve ao menor tamanho de partículas (Figura 2b), que consequentemente resulta em uma maior superfície de contato, favorecendo o processo catalítico. O comportamento inverso pode ser atribuído para a AMOSTRA 1 (Figura 2a), que apresenta maior tamanho médio de partículas.

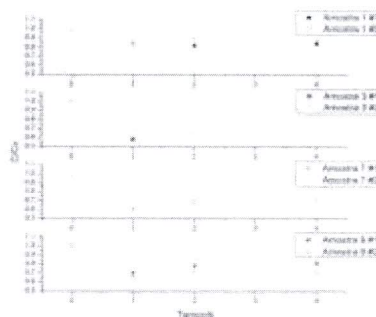


Fig. 4: Gráfico ilustra a degradação da Atrazina.

Conclusões

De acordo com os resultados apresentados, constata-se que as melhores condições de síntese para a obtenção da fase Nb_2O_5 para ser empregado na fotocatalise da atrazina correspondem à AMOSTRA 3, ou seja, com a utilização e NbCl_5 como reagente precursor em meio contendo HCl . Verificou-se também que o Nb_2O_5 como catalisador tem sua eficiência máxima durante a primeira hora de exposição ao ultravioleta, sendo que esta é totalmente dependente da rota de síntese empregada, uma vez que a mesma é diretamente responsável pela formação da fase e o controle do tamanho de partículas.

Agradecimentos

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

Referências

1. D.M. Hamby Sci. Total Environ 1996, 191(3), 203.
2. S. Chiron; A. Fernandez-Alba; A. Rodrigues; E. Garcia-Calvo Water Res. 2000, 34(2), 366.
3. R.F.P. Nogueira; A.G. Trovo; M.R.A. Da Silva; R.D. Villa; M.C. De Oliveira Quim. Nova 2007, 30(2), 400.
4. E. Moctezuma; E. Leyva; E. Monreal; N. Villegas; D. Infante Chemosphere 1999, 39(3), 511.
5. M.R. Hoffman; S.T. Martin; W.Y. Choi; D.W. Bahnemann Chem. Rev. 1995, 95(1), 69.
6. E. Pelizzetti, V. Maurino, C. Minero, V. Carlin, E. Pramauro, O. Zerbini Environ. Sci. Technol. 1990, 24, 1559-1565.