

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

USO DE NANOPARTÍCULAS DE HIDROXIAPATITA PURA E IMPREGNADAS COM Nb₂O₅ PARA APLICAÇÕES EM FOTOCATÁLISE

MUSETTI, H. C.^{1,2}; NEVES JUNIOR, L. F.^{1,2}; SANTOS, M. F.^{1,2}; PARIS, E. C.^{2*}

¹ Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP;

² Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.

*elaine.paris@embrapa.br

Projeto Componente: PC5 **Plano de Ação:** PA3

Resumo

A contaminação de águas por pesticidas utilizados na agricultura vêm ganhando cada vez mais destaque e preocupação. Este trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e estudar a atividade fotocatalítica de nanopartículas de Hidroxiapatita (HAp) (pura e impregnadas com Nb₂O₅) na degradação do pesticida Atrazina, em meio aquoso. Os testes de degradação foram conduzidos utilizando cerca de 40 mL de solução aquosa de Atrazina (5,0 mg L⁻¹) em presença de HAp em diferentes quantidades em massa, sendo que os melhores resultados foram obtidos utilizando 0,10g de HAp.

Palavras-chave: Hidroxiapatita, Óxido de Nióbio, Atrazina, Fotocatálise.

Introdução

Os pesticidas são considerados como a segunda maior fonte de contaminação de água potável nos países em desenvolvimento (MOURÃO 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; SANTANA et al., 2003). Sua estrutura e principais propriedades físico-químicas são apresentadas abaixo, na Fig. 1.

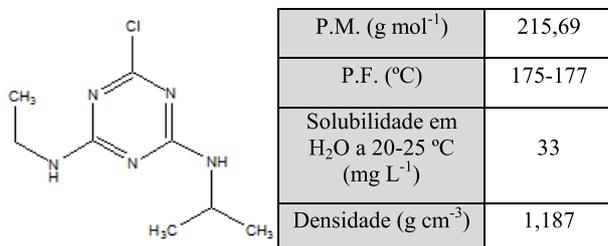


Fig.1. Propriedades físico-químicas da Atrazina.

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; 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 JÚNIOR (2011), o nióbio, devido às suas propriedades físicas e químicas tem se apresentado um material interessante para catálise. Especialmente o Nb₂O₅ tem apresentado boa resposta para fotodegradação de moléculas com grupos fenólicos (KARUNAKARAN; DHANALAKSHMI, 2009).

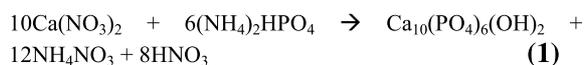
O presente trabalho teve como objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar a atividade fotocatalítica de nanopartículas de Hidroxiapatita, HAp (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂), inicialmente puras, na degradação do pesticida Atrazina e, posteriormente, impregnadas com Óxido de Nióbio (Nb₂O₅), a fim de verificar se esta

impregnação resulta em uma otimização no processo *fotocatalítico* do pesticida supracitado.

O processo de fotodegradação objetivado se baseia 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 (MOURÃO 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 catálise heterogênea depende diretamente deste fator (MOURÃO et al., 2009).

Materiais e métodos

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).



Posteriormente, tais nanopartículas foram caracterizadas por intermédio de suas características estruturais e morfológicas empregando-se as técnicas de espectrofotometria no Infravermelho (IV), Difração de raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG).

Os testes de degradação foram conduzidos utilizando cerca de 40 mL de solução aquosa de Atrazina (5,0 mg L⁻¹) em presença de HAp COP e Hidrotermalizada (0, 2 e 12 h) em diferentes quantidades em massa (0,01; 0,05; 0,10 e 0,20 g). Estas soluções foram submetidas à ação de um fotorreator de luz ultravioleta, sob constante agitação (magnética) e a uma temperatura de 15°C. A cada 10 minutos sob a ação do fotorreator, realizou-se leitura de uma alíquota de cada solução de pesticida por intermédio de espectrofotometria no ultravioleta-visível (300-200nm) a fim de acompanhar a eficiência do processo *fotodegradativo* em questão.

Foram retiradas duas alíquotas das soluções de Atrazina durante o processo de fotocatalise a fim de investigar, por meio de análises cromatográficas, quais subprodutos estariam se formando em tal processo.

Resultados e discussão

As Fig. 2 e 3 apresentam o Espectro de Infravermelho e o difratograma de raios X das nanopartículas de HAp, respectivamente.

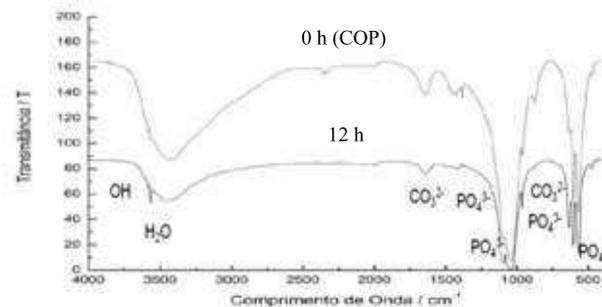


Fig.2. Espectro Infravermelho da HAp (0 e 12 h)

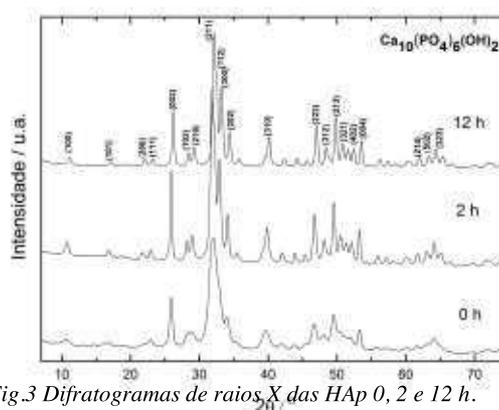


Fig.3 Difratogramas de raios X das HAp 0, 2 e 12 h.

As imagens obtidas por intermédio da MEV-FEG (Fig. 4) apontaram que as nanopartículas de HAp 12 h (partículas com tamanho de 25-65nm) foram encontradas em proporção semelhante, embora predominem partículas com cerca de 35-45nm) apresentaram tamanho médio maior que o das HAp 2 h (predominam partículas com cerca de 25-35nm).

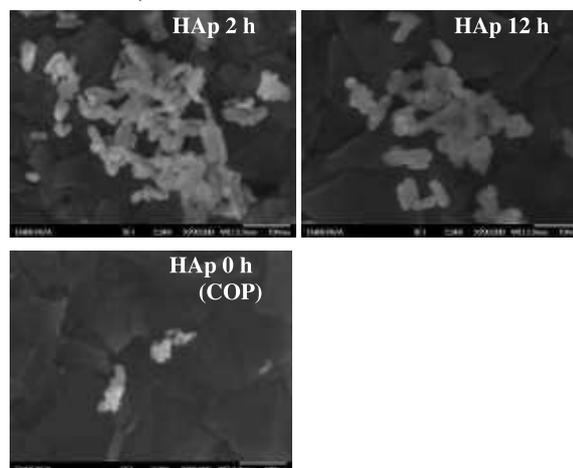


Fig.4 Imagens de MEV-FEG das HAp 0, 2 e 12 h.

Por intermédio dos testes de degradação realizados foi possível constatar que a Atrazina sofre fotólise direta.

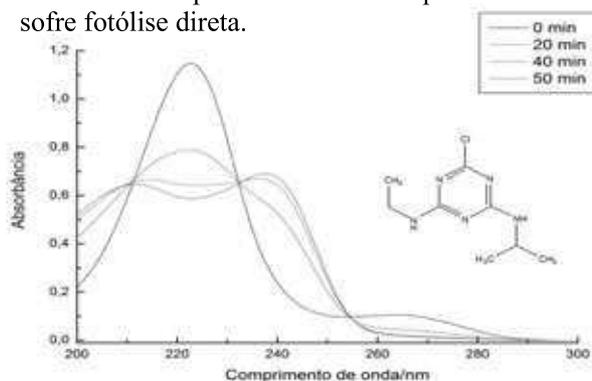


Fig.5. Espectro UV-vis da fotólise direta da Atrazina

A Fig. 6 permite realizar uma comparação entre as diferentes formas cristalinas e tamanhos de partículas de HAp no processo de degradação da Atrazina quando 0,10g de HAp estão presentes.

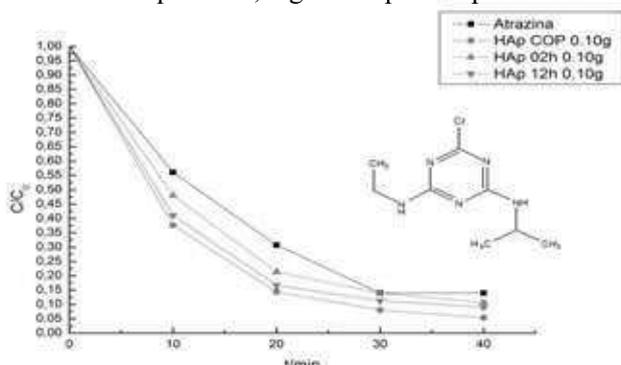


Fig.6. Curva de degradação da Atrazina em função do tempo em presença de 0,10g de HAp (0, 2 e 12 h).

Os resultados preliminares desta primeira etapa (utilizando apenas HAp pura) apontaram que a eficiência catalítica da HAp no processo de degradação da Atrazina ocorre após cerca de 40 minutos de exposição à luz ultravioleta - tempo em que a eficiência do processo atinge o seu máximo (cerca de 80-90% de degradação) - e em presença de 0,10g de HAp (COP e Hidrotermalizadas). Após este tempo, não se evidencia mais *photodegradação*, uma vez que a concentração do pesticida se torna praticamente constante.

Conclusões

Os testes de degradação da Atrazina realizados até o momento apontaram que a presença de HAp não influencia significativamente sua taxa de degradação. No entanto, observou-se que, mesmo que minimamente, a presença de 0,10g de HAp (0 e 12 h) contribuiu para um aumento da eficácia do

processo. Assim, o estudo, pretende, a partir dos resultados obtidos até o momento, definir estratégias para dopar Nb_2O_5 com nanopartículas de HAp e investigar se, ao ser impregnado com estas, este óxido terá suas propriedades catalíticas intensificadas na degradação do herbicida em questão.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

Referências

- COSTA, A.C.F.M.; LIMA, M.G.; LIMA, L.H.M.A.; CORDEIRO, V.V.; VIANA, K.M.S.; SOUZA, C.V.; LIRA, H. L. Hidroxiapatita: obtenção, caracterização e aplicações. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 4.3, p.29-38, 2009.
- KARUNAKARAN, C.; DHANALAKSHMI, R. Selectivity in photocatalysis by particulate semiconductors. *Central European Journal of Chemistry*, v. 7, n. 1, p. 134-137, 2009.
- KIBBY, L.C.; HALL, K.W.J. *Catal.* v.31, n.65, 1973.
- MOURÃO, H.A.J.L.; MENDONÇA, V.R.; MALAGUTTI, A.R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, v.32, n. 8, p.2181-2190, 2009.
- NEVES JÚNIOR, L. F. Síntese de Nb_2O_5 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.
- SANTANA, H.; BONANCÊA, C.E.; TAKASHIMA, K. Fotocatálise eletroquímica de atrazina sobre dióxido de titânio: efeito de diferentes parâmetros experimentais. *Química Nova*, v.26, n.6, p.807-811, 2003.
- 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. *Química Nova*, v.22, p.58-64, 1999.