



OBTENÇÃO DE NANOCOMPÓSITO DE HIDROXIAPATITA/ Nb_2O_5 PARA APLICAÇÃO NA FOTODEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS

H.C. Musetti¹, T.B. Fonseca¹, L.F.N. Júnior¹, E.W. dos Reis¹, E.C. Paris²

(1) Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, Rodovia Washington Luís, km 235, 13565-905, São Carlos, SP, henriquemusetti@gmail.com, thamybarcellos@ig.com.br, ericodosreis@hotmail.com

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

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 Níobio (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 níobio, atrazina, pesticida, fotocatalisadores.

OBTAINING HYDROXIAPATITE/ Nb_2O_5 NANOCOMPOSITE FOR APPLICATION IN 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 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).

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 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 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 Ca^{2+} , e sítios básicos, representados pelos íons PO_4^{3-} , em uma única cela da estrutura cristalina (KIBBY and HALL, 1973), o que favorece sua aplicação em fotocatalise.

O óxido de nióbio (Nb_2O_5) 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 Nb_2O_5 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 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), inicialmente puras, na degradação do pesticida Atrazina e, posteriormente, impregnadas com Óxido de Nióbio (Nb_2O_5), a fim de verificar se 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 Nb_2O_5

A obtenção de Nb_2O_5 via método dos precursores poliméricos se deu por meio de reação entre Complexo Amoniacal $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}_n$ 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)

Nb_2O_5 foi obtido, também, por meio do método hidrotermal que consistiu na adição de 10 mL de solução NH_4OH à uma solução de Complexo Amoniacal $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}_n$ 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 NH_4OH em presença de N_2 (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) e 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 fotocatalise 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 seguir, estão apresentados os resultados obtidos pela técnica de espectrofotometria na região do infravermelho das nanopartículas sintetizadas, que foi empregada como ferramenta adicional à difração de raios X e à espectroscopia Raman, para confirmar a formação das fases HAP e Nb₂O₅, individuais e nos compostos, e a possível presença de espécies adsorvidas na superfície das amostras.

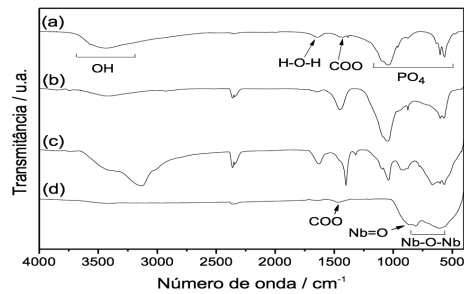


Figura 1. Espectros na região do infravermelho (FTIR) das amostras de HAP coprecipitada a temperatura ambiente (a) e obtidas via precursores poliméricos a 700°C por 3 h: 1:4PP (b), 1:6PP (c) e Nb2O5PP (d).

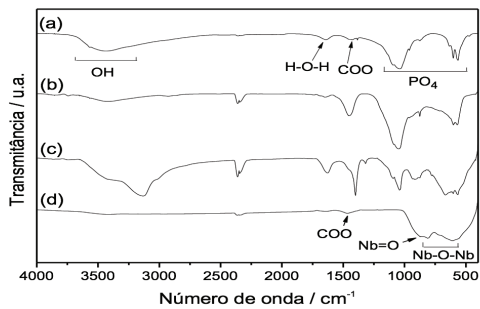


Figura 2. Espectros na região do infravermelho (FTIR) das amostras de HAP coprecipitada a temperatura ambiente (a) e hidrotermalizadas a 200°C por 12 h: 1:4H12 (b), 1:6H12 (c) e Nb2O5H12(d).

Assim como no método dos precursores poliméricos (Figura 1bc), verifica-se que nos compostos obtidos por hidrotermalização (Figura 2bc) estão presentes as bandas da HAP e do Nb₂O₅, sugerindo que a impregnação ocorreu, como desejado.

A Figura 3 apresenta os resultados obtidos na fotodegradação da atrazina (5 mg L⁻¹) na presença de 0,01 g de HAP, Nb₂O₅ (PP e H12), dos compostos 1:4 (PP e H12) e 1:6 (PP e H12). Observa-se que os compostos obtidos não potencializaram significativamente processo de fotodegradação da atrazina. A presença de Nb₂O₅ PP e de HAP influenciou mais intensamente este processo do que qualquer nanocompósito sintetizado por esta metodologia.

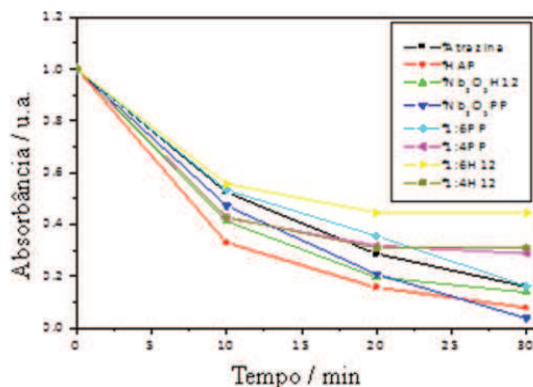


Figura 3. Curva de fotodegradação da atrazina sob radiação ultravioleta na presença de 0,01 g de Hidroxiapatita (HAP), Nb₂O₅ (PP e H12), dos compostos 1:4 (PP e H12) e 1:6 (PP e H12).

Tabela 1. Valores das constantes de velocidade para a degradação da atrazina na presença de 0,01 g do fotocatalisador (calculadas considerando que este processo é de pseudo primeira-ordem).

Amostra	k / min ⁻¹
HAP	0,00785
Nb ₂ O ₅ PP	0,01310
1:4PP	0,00246
1:6PP	0,00498
Nb ₂ O ₅ H12	0,00507
1:4H12	0,00246
1:6H12	0,00137

Composição 1:4 = 1HAP:4Nb₂O₅; Composição 1:6 = 1HAP:6Nb₂O₅; PP = Sintetizado pelo método dos Precursores Poliméricos; H12 = Sintetizado por hidrotermalização.

4. Conclusões

Os resultados obtidos permitiram concluir que foram obtidas nanopartículas de HAP por coprecipitação e de Nb₂O₅ 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:Nb₂O₅ pelo método dos precursores poliméricos e por hidrotermalização, sendo que estes apresentaram menor eficiência nos ensaios de fotocatalise que a HAP e o Nb₂O₅ 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 Nº 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.