

Figura 1. Micrografias obtidas por MEV-FEG das amostras listadas na Tabela 1

4 CONCLUSÃO

Os resultados mostram que foi possível obter nanopartículas de SiO_2 com diferentes diâmetros e graus de aglomeração apenas variando a proporção entre água/etanol em um sistema reativo contendo TEOS e uma mistura de água/etanol como solvente. Tais partículas serão modificadas quimicamente através do processo de silanização para que possam ser impregnadas em diferentes tecidos de algodão com o intuito de avaliar a impermeabilidade dos mesmos após a impregnação.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer à EMBRAPA, CAPES, CNPq e à FINEP pelo suporte financeiro ao projeto.

REFERÊNCIAS

- [1] STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodispersed spheres in the micron size range, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 26, p. 62-69, 1968.
- [2] BERRÚ, R.S.; SANIGER, J.M.; FLORES, J.; ESPÍNDOLA, M.S. Simple Method for the Controlled Growth of SiO_2 Spheres. *Journal of Materials Science and Engineering A*. v. 3, n. 4, p. 237-242, 2013.
- [3] LIMPO, J.; RUBIO, J.; OTEO, J.L. Estudio por FT-IR de la hidrólisis del tetraetilortosilicato. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. v. 32, n. 1, p.31-35, 1993.

FOTOCATÁLISE DE PESTICIDAS EM ÁGUA PELO Nb_2O_5 HIDROTHERMAL

*Érico Daniel Witzel dos Reis¹, Luiz Ferreira Neves Junior¹, Elaine Cristina Paris²

¹Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. ²Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.
*ericodosreis@hotmail.com

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

Resumo

Reservas de água do mundo têm vestígios de pesticidas que requerem um tratamento especial, uma vez que os métodos tradicionais são ineficientes. Um método possível para resolver este problema baseia-se na utilização de processos de oxidação avançada (POA), os quais consistem na produção de radicais livres altamente oxidantes para a degradação de moléculas orgânicas. A fotoexcitação banda UV-visível de um semicondutor é um exemplo de POA. Neste trabalho, o semicondutor utilizado foi Nb_2O_5 nanoparticulado obtidos pelo método hidrotermal usando $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ como fonte de Nb, variando tempo de reação e quantidade de reagente.

As amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de difração de raios X (DRX). As respostas de degradação do agrotóxico atrazina por fotocatalise heterogênea foram realizadas utilizando-se Nb_2O_5 sob radiação UV e analisadas por espectroscopia de UV-visível.

Observou-se que a degradação ocorre mais eficiente entre zero e a primeira hora de exposição à radiação ultravioleta. Também foi observado que a quantidade de amônia influencia na resposta da catalise sendo que quanto maior o volume empregado pior é a resposta. Não é possível distinguir as fases do Nb_2O_5 pelo DRX.

Palavras-chave: Pentóxido de Nióbio; Hidrotermal, Fotocatalise, Atrazina

PHOTOCATALYSIS OF PESTICIDES IN WATER BY HYDROTHERMAL Nb_2O_5 **Abstract**

Water reserves in the world have traces of pesticides requiring special treatment, since the traditional methods are inefficient. A possible method for solving this problem could be based on the use of advanced oxidation processes (AOP), by means of the production of oxidizing radicals to degrade organic molecules. The photoexcitation in the UV-visible band of a semiconductor is an example of AOP. In this work, the semiconductor used was Nb_2O_5 nanoparticles obtained by hydrothermal method using $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$ as a source of Nb. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The response of atrazine degradation was analyzed by UV-visible spectroscopy. It was observed that the degradation is most efficient between zero and one hour of exposure to ultraviolet radiation. It was also observed that the amount of ammonia influences the response of catalysis being the response worse in higher volume. It is not possible to distinguish the phases of Nb_2O_5 by XRD

Keywords: Niobium Pentoxide; Hydrothermal, Photocatalysis, Atrazine

Publicações relacionadas: Dos Reis, E. D. W.; Neves Jr., L. F.; Paris, E. C.; Analysis of the photocatalytic effect of Nb_2O_5 on pesticides in water. In: ENCONTRO DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE PESQUISA EM MATERIAIS, 12, 2013, Campos do Jordão. *Resumos...*

1 INTRODUÇÃO

Desde 2010 o Brasil ocupa o posto de maior consumidor de agrotóxicos do mundo, sendo que 68% dos pesticidas pulverizados se espalham pelo meio ambiente, fazendo com que grande parte atinja o solo e conseqüentemente a água.¹ Uma medida para tentar remediar esta contaminação é o uso de Processos Oxidativos Avançados (POAs), este processo consiste na formação de espécies altamente oxidantes que buscam mineralizar as moléculas orgânicas. Essas espécies podem ser geradas a partir de reações de fotoativação de um semicondutor usando radiação ultravioleta UV. Um semicondutor promissor e pouco explorado na área de catálise é o Nb_2O_5 , além de apresentar propriedades químicas e físicas notáveis, o nióbio é altamente disponível no Brasil e apresenta baixo custo.

Este 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 pelo método hidrotermal e a sua atividade fotocatalítica frente a agrotóxicos como a atrazina.

2 MATERIAIS E MÉTODOS**2.1 OBTENÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS**

Nesta etapa foram realizados procedimentos para a obtenção de nanopartículas de Nb_2O_5

pelo processamento hidrotermal. Usou-se, como precursor de Nb, o Oxalato Amoniacal de Nióbio ($\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]\text{H}_2\text{O}$) de 99% de pureza cedido pela CBMM, variando tempo de reação e quantidade de reagente. Foi utilizado o método de coprecipitação. Desta maneira, foram obtidas suspensões, baseadas na hidrólise de um alcóxido ou sal do metal de interesse (Nb^{5+}).

Dissolveu-se o reagente de partida em água sob constante agitação. Foi adicionada a solução NH_4OH , em diferentes volumes, sempre completando 100 mL de volume total da solução. Esta mistura reacional foi submetida ao processo hidrotermal, a 200°C por tempos que variaram de 12 a 24 horas.

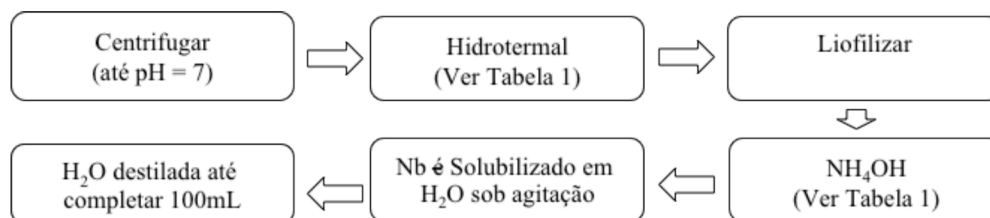


Figura 1. Fluxograma do procedimento experimental

Tabela 1. Amostras obtidas e parâmetros utilizados

Nome	$\text{NH}_4\text{OH}/\text{mL}$	t/h	T/°C
G008	15	12	200
G009	20	12	200
G010	10	12	200
G011	10	24	200

Após as sínteses, as amostras obtidas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e Infravermelho com transformada de Fourier e MEV-FEG. As respostas de degradação do agrotóxico Atrazina por fotocatalise heterogênea foram realizadas utilizando-se Nb_2O_5 sob radiação ultravioleta (UV) e analisadas por espectroscopia de UV-visível.

2.2 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

Foi avaliada a efetividade dos materiais sintetizados como fotocatalisadores para a degradação da atrazina. Para isto, uma solução contendo uma quantidade conhecida deste contaminante será transferida a um béquer sob agitação constante em um fotoreator de bancada com lâmpada UV-Vis. A eficiência de remoção foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis (espectrofotômetro Shimadzu UV-1601PC).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO

Os resultados abaixo se referem à caracterização estrutural e formação de fases das amostras. A Figura 2 mostra os difratogramas obtidos a partir das amostras.

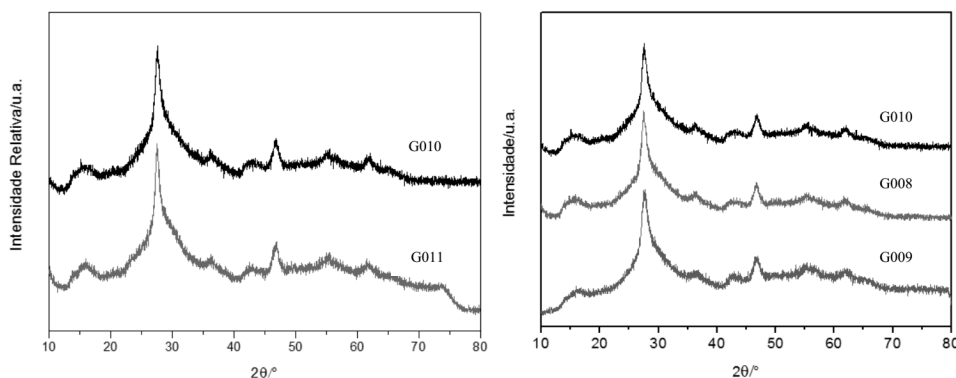


Figura 2. Difratogramas das amostras obtidas nas sínteses utilizando o Método Hidrotermal.

Pela análise da Figura 2, não foi possível identificar a fase obtida empregando-se o banco de dados do Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Porém, é possível observar que as amostras obtidas apresentam cristalinidade e que o mesmo composto foi obtido em todos os processos de síntese.

Como técnica adicional para a caracterização estrutural, empregou-se espectroscopia Raman. Por intermédio da análise dos espectros obtidos, pode-se concluir que há vibrações referentes às ligações Nb=O na região $\sim 900\text{ cm}^{-1}$. Comparando os espectros com os obtidos por JEHNG et al. ² observa-se grandes semelhanças, indicando a possibilidade do material sintetizado apresentar Oxalato de Níbio.

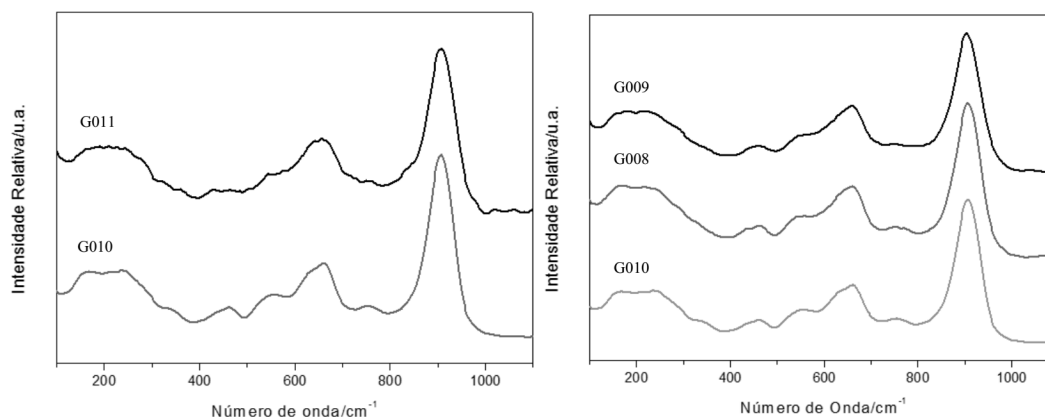


Figura 3. Espectro Raman das amostras obtidas nas sínteses utilizando o Método Hidrotermal.

3.2 TESTE FOTOCATALITICO

A Figura 4 ilustra espectro na região do UV-Visível da degradação da atrazina submetida à radiação UV pelo período de 1 hora. Já na Figura 5 observa-se o gráfico da degradação da atrazina utilizando os catalizadores.

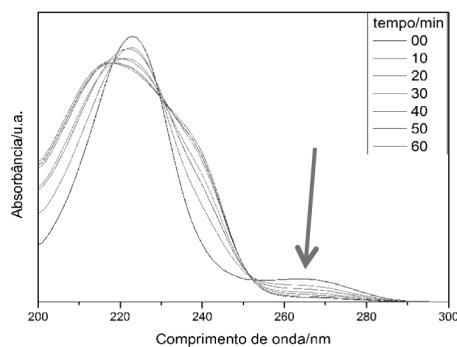


Figura 4. Espectro da degradação da atrazina por 1 hora. No destaque comprimento de onda 265nm característico da atrazina.

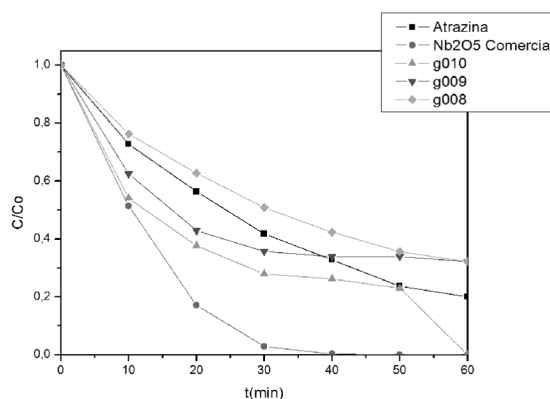


Figura 5. Curvas de C/C_0 da degradação da atrazina.

Considerando que a degradação da atrazina é uma reação de primeira ordem e utilizando a lei de Lambert-Beer obteve-se a constante de degradação da atrazina k . Quanto maior o valor k mais eficiente foi a degradação. A TABELA 2 descreve o comportamento k de cada amostra.

Tabela 2. Valores k das amostras

Amostra	Valor k
Atrazina	0,0272
G008	0,0219
G009	0,0348
G010	0,0488
Nb ₂ O ₅ (sigma-aldrich)	0,0473

Pode-se observar pela pelos valores de k que os materiais obtidos G009, G010 e o comercial apresentam atividade fotocatalítica em relação à atrazina. A Amostra G010 apresenta um resultado superior ainda ao Nb₂O₅ comercial.

4 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados e com os objetivos do trabalho, constata-se que as melhores condições de síntese para obtenção do óxido de nióbio para ser empregado na fotocatalise da atrazina corresponde à amostra G010, ou seja, com a utilização de 10mL de NH₄OH processada no reator hidrotermal por 12 horas a 200°C.

Pode-se concluir, com esses resultados, que é viável o tratamento de águas contaminadas com atrazina utilizando o pentóxido de nióbio (Nb₂O₅).

AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq, FINEP, UFSCar

REFERÊNCIAS

¹ CARNEIRO, F. et al. Dossiê ABRASCO - Um alerta sobre os impactos dos agrotóxicos na saúde. ABRASCO. Rio de Janeiro, p.135. 2012

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. ISSN 0897-4756.