

## Caracterização do Pentóxido de nióbio calcinado em diferentes temperaturas aplicação em fotocatalise

## Characterization of calcined niobium pentoxide at different temperatures photocatalysis application

### RESUMO

Yuri Barros Fávoro  
[yurifavaro@alunos.utfpr.edu.br](mailto:yurifavaro@alunos.utfpr.edu.br)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Dr<sup>a</sup> Giane Gonçalves Lenzi  
[gianegoncalves@hotmail.com](mailto:gianegoncalves@hotmail.com)  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Ponta Grossa, Paraná, Brasil

Problemas com o meio ambiente vêm aumentando e ganhando muita visibilidade em todo o mundo, fomentando o desenvolvimento de pesquisas que tenham o propósito de encontrar métodos de tratamento para amenizar tais questões. A contaminação de corpos hídricos por agrotóxicos é uma preocupação crescente no país. Por esse motivo, na presente pesquisa avaliou-se a eficiência de degradação do herbicida 2,4-d (ácido diclorofenoxiacético) por fotocatalise heterogênea, adsorção e fotólise, utilizando p25 e pentóxido de nióbio (nb2o5), calcinado a 400, 500 e 600 °c, como catalisadores. Os experimentos fotocatalíticos em reator batelada foram realizados com variação de parâmetros: ph e concentração de catalisador. Com análises de varredura no uv/vis, observou-se que o nb2o5 não obteve eficácia na degradação do composto, assim como em fotólise. O mesmo não pode ser afirmado para o p25 em suspensão, com o qual se conseguiu uma diminuição da concentração do contaminante de aproximadamente 35%, para o reator em batelada.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fotocatálise heterogênea. Poluente emergente. Ácido 2,4diclorofenoxiacético. P25 degussa. Pentóxido de nióbio.

**Recebido:** 19 ago. 2019.

**Aprovado:** 01 out. 2019.

**Direito autoral:** Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



### ABSTRACT

Problems with the environment have been increasing and gaining a lot of visibility throughout the world, fostering the development of researches with the purpose of finding treatment methods to mitigate such questions. The contamination of water resources by agrochemicals is a growing preoccupation in our country. For this reason, the present project evaluated the efficiency of the 2,4-d (dichlorophenoxyacetic acid) herbicide degradation via heterogeneous photocatalysis, adsorption and photolysis, using p25 and niobium pentoxide (nb2o5), calcinated at 400, 500 and 600 °c, as catalysts. The photocatalytic experiments in a batch reactor were arranged with the variation of the parameters: ph and catalyst concentration. The uv-vis scanning observed that the nb2o5

as not effective, as well as the p25 immobilized in alginate, adsorption and photolysis. The same cannot be affirmed for the p25 in suspension, with which a reduction of approximately 35% from the contaminant's concentration was achieved, for the batch reactor.

**KEYWORDS:** Heterogeneous photocatalysis. Emerging pollutant. 2,4-dichlorophenoxyacetic Acid. P25 degussa. Niobium pentoxid.

## INTRODUÇÃO

No Brasil, há uma preocupação crescente com a contaminação de corpos hídricos, em especial, por agrotóxicos, devido ao considerável aumento em sua utilização. O ácido diclorofenoxiacético, ou simplesmente 2,4-D, por exemplo, é um dos herbicidas mais utilizados atualmente, ainda que tenha características tóxicas, tanto para o meio ambiente, quanto para o ser humano e não são removidos de forma eficiente pelas estações de tratamento de água convencionais, sendo necessária a utilização de processos mais adequados. Por isso, buscam-se diferentes metodologias para realizar a degradação desses compostos, visando minimizar o tempo de permanência no meio ambiente, evitando que a água contaminada chegue até o consumidor. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs) como uma alternativa, uma vez que são considerados tecnologias limpas e podem ser aplicados na degradação de diversos compostos. Existem sistemas homogêneos, onde a formação do radical hidroxila ocorre pela presença de  $O_3$  ou  $H_2O_2$ , e sistemas heterogêneos, há adição de catalisadores sólidos. A fotocatalise heterogênea funciona com base em reações de oxidação e redução, onde o catalisador é ativado pela radiação UV que nele incide. Portanto, na presente pesquisa foi avaliada a eficiência de degradação do herbicida 2,4-D por método fotocatalítico em reator batelada, utilizando pentóxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ) e P25 como catalisadores.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Foi empregado os catalisadores P25 e  $Nb_2O_5$  para aplicação na degradação do herbicida 2,4-D foi realizada por processo fotocatalítico em reator batelada. A condição ótima de aplicação foi encontrada variando o pH, a temperatura de calcinação do pentóxido de nióbio e a massa de catalisador. Foi realizado experimentos fotocatalíticos utilizando radiação ultravioleta (UV) artificial, aplicando uma lâmpada vapor de mercúrio da marca Avant de 125 W. A temperatura dos experimentos foi mantida durante o processo batelada a aproximadamente 20 °C, com o auxílio do banho ultratermostático (SOLAB – SL 152/10), bem como a suspensão pelo agitador magnético. Via um compressor de ar IPX4 modelo Acqua Flux – série A01 o oxigênio foi introduzido no sistema. No trabalho apresentado, as alíquotas foram centrifugadas por uma Excelsa Baby II modelo 206-R nº 673, assim analisadas utilizando uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 10 mm da marca Agilent, por um detector de ultravioleta visível (UVVIS), espectrofotômetro, marca FEMTO modelo 800 XI, porém antes filtrada com um filtro seringa de membrana de nylon, pré-limpo, com diâmetro de 13 nm, diâmetro do poro de 0,22 µm, cor verde, da marca ANALÍTICA.

Por meio de um arranjo experimental, Tabela 1, variou-se a concentração de catalisador, do pH da solução e temperatura de calcinação do  $Nb_2O_5$ : Para os testes de 1 a 12, um béquer encamisado de 500 mL foi utilizado com concentração de catalisador de 1 g.L<sup>-1</sup> e tempo de reação de 1h, retirando alíquotas nos tempos pré determinados de 0, 5, 10, 15, 30 e 60 min.

Tabela 1 - Arranjo experimental

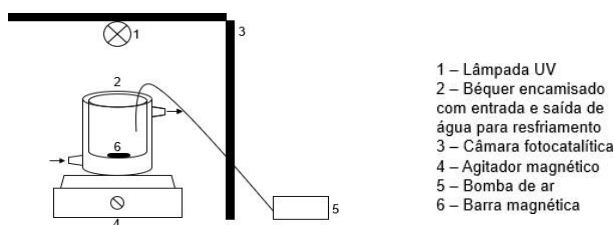
Teste	Catalisador	Conc. Catalisador (g.L <sup>-1</sup> )	pH	Temperatura de calcinação (°C)
1	Nb2O5	1,0	2,0	400
2	Nb2O5	1,0	4,0	400
3	Nb2O5	1,0	7,0	400
4	Nb2O5	1,0	2,0	500
5	Nb2O5	1,0	4,0	500
6	Nb2O5	1,0	7,0	500
7	Nb2O5	1,0	2,0	600
8	Nb2O5	1,0	4,0	600
9	Nb2O5	1,0	7,0	600
10	P25	1,0	2,0	-
11	P25	1,0	4,0	-
12	P25	1,0	7,0	-
13	P25	0,04	2,0	-
14	P25	0,04	4,0	-
15	P25	0,04	7,0	-
16	Nb2O5	0,04	4,0	500

Fonte: Autoria própria (2019)

Para os testes de 13 a 15, foi utilizado o catalisador P25, com uma concentração de 40 mg.L<sup>-1</sup>, num béquer de 250 mL contendo 100 mL de solução e variando o pH em 2, 4 e 7, retirando alíquotas em 0, 15, 30 e 60 min. Para a última análise, determinou-se um pH ótimo, onde realizou-se o teste, com o béquer de 500 mL, com a mesma concentração de catalisador para o Nb2O5, calcinado a 500 °C, retirando alíquotas em 0, 5, 10, 15, 30 e 60 min.

Os testes foram realizadas em uma câmara fotocatalítica com auxílio um agitador e barra magnéticos, lâmpada de vapor de mercúrio 125 W com seu bulbo removido para uma passagem, sem interferências, da radiação UV e uma mangueira bombeando ar. Buscou-se manter a solução a aproximadamente 20 °C com o auxílio do banho ultratermostático, como apresentado na Figura 1. As alíquotas foram centrifugadas e filtradas, para posteriormente serem analisadas no UV/VIS.

Figura 1 - Esquema Reator Batelada



Fonte: Autoria própria (2019)

Para a construção da curva de calibração foram preparadas cinco soluções de herbicida em água ultrapura, nas concentrações de 1, 5, 10, 15 e 20 mg.L<sup>-1</sup>. A análise fotométrica foi feita em um comprimento de onda de 283 nm, onde o 2,4-D apresenta seu pico de absorção. Assim, a partir da equação da reta obtida, é possível encontrar a concentração residual de herbicida após a degradação.

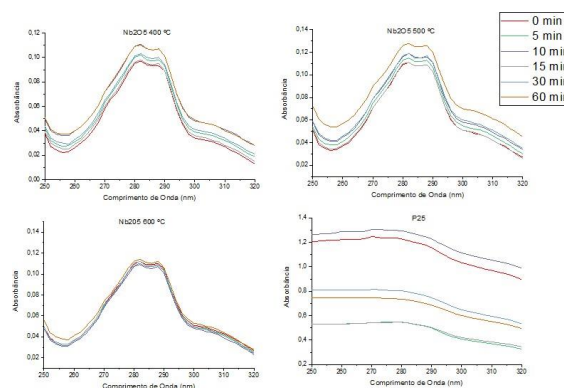
## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os testes foram realizados variando o catalisador empregado e sua concentração, além do pH da solução.

### Reator em Batelada

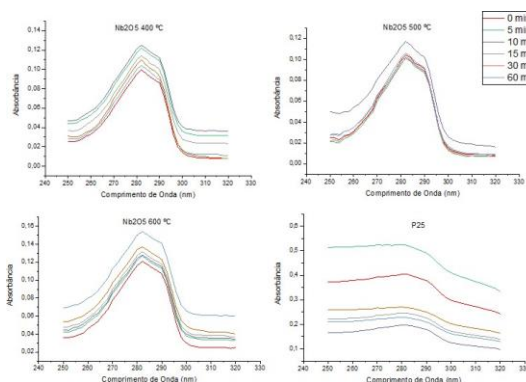
Inicialmente realizou-se os testes com 1 g.L<sup>-1</sup> de catalisador, no béquer de 500 mL, utilizando pentóxido de nióbio calcinado a 400, 500 e 600°C e o P25 e variando o pH em 2, 4 e 7. As alíquotas foram retiradas nos tempos de 0, 5, 10, 15, 30 e 60 min e analisadas por meio de varredura no UV/VIS, as quais estão apresentadas nas Figuras 2 a 4, respectivamente.

Figura 2 - Varreduras para os testes em pH 2



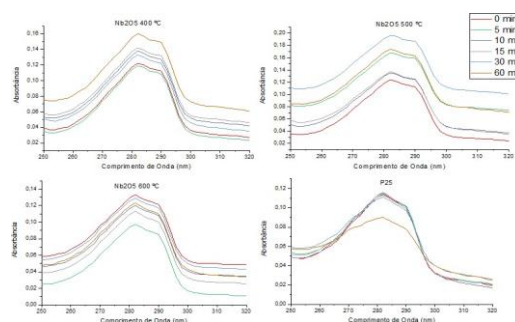
Fonte: Autoria própria (2019)

Figura 3 - Varreduras para os testes em pH 4



Fonte: Autoria própria (2019)

Figura 4 - Varreduras para os testes em pH 7



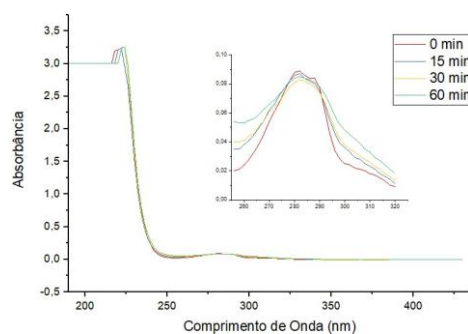
Fonte: Autoria própria (2019)

Analisando os resultados obtidos, não foi possível observar uma relação entre o tempo de teste e a degradação do composto, uma vez que não é possível observar uma diminuição considerável nas curvas de varredura com o passar do tempo. Assim, presumiu-se que a concentração de catalisador utilizada foi muito alta, causando uma turbidez excessiva na solução, o que não permitiu que o processo fotocatalítico fosse eficiente, possivelmente ocasionando a formação de intermediários, tais como 2,4- diclorofenol e clorohidroquinona.

Dessa forma, optou-se por realizar testes com o P25 para os mesmos pH's utilizando uma concentração de 40 mg.L<sup>-1</sup>, em um béquer de 250 mL, realizando as análises de varredura, para os tempos 0, 15, 30 e 60 min, retratadas nas Figuras de 5 a 7. Ao observar os resultados, notou-se, pela

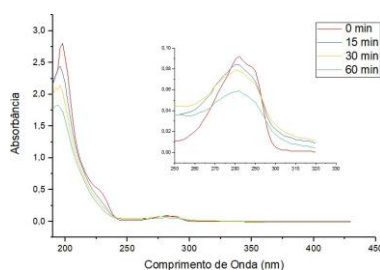
diminuição do pico de absorvância no comprimento de onda de 283 nm, que a maior degradação obtida do 2,4-D com o P25 em suspensão foi em pH 4, empregando uma concentração mais baixa de catalisador comparada a anterior.

Figura 5 - Varreduras teste com catalisador TiO<sub>2</sub>-P25 em pH 2



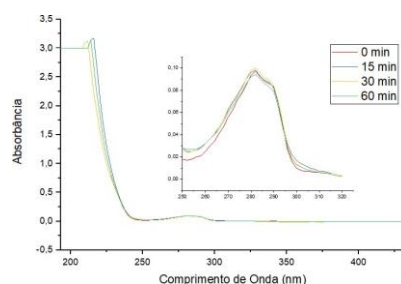
Fonte: Autoria própria (2019)

Figura 6 - Varreduras teste com catalisador TiO<sub>2</sub>-P25 em pH 4



Fonte: Autoria própria (2019)

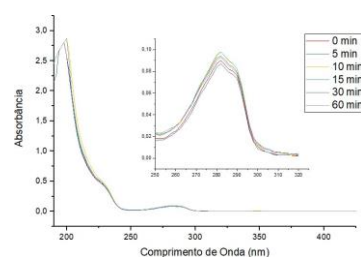
Figura 7 – Varreduras teste com catalisador TiO<sub>2</sub>-P25 em pH 7



Fonte: Autoria própria (2019)

No teste com o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, obteve-se a varredura apresentada na Figura 8, com análises nos tempos pré-determinados, porém não foi possível observar uma redução efetiva no pico de 283 nm, indicando que o catalisador não é adequado para a degradação fotocatalítica do herbicida, nas condições utilizadas no presente trabalho.

Figura 8 – Varreduras teste com Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> em pH 4



Fonte: Autoria própria (2019)

### CONCLUSÕES

A partir das análises, com variação de pH e concentração de catalisador, obteve-se resultados não satisfatórios para a degradação da solução de Ácido 2,4- Diclorofenoxiacético por meio das técnicas utilizadas. Os testes foram realizados com concentração maior e menor de catalisador, tanto o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quanto o P25, sendo o último o único a apresentar uma degradação na concentração do herbicida, porém apenas na aplicação de uma massa menor (como descrito na análise experimental), o mesmo não ocorreu com condições ótimas para o pentóxido de nióbio.

### AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Cnpq e UTFPR-PG pelo apoio estrutural e financeiro para que a pesquisa pudesse ser desenvolvida, a minha orientadora Dr<sup>a</sup> Giane pelo conhecimento transmitido, paciência e dedicação neste trabalho e meus companheiros com quem pude dividir as alegrias e parcerias no cotidiano durante essa experiência.

### REFERÊNCIAS

AMARANTE JR., O.P. **Revisão das Propriedades, Usos e Legislação do Ácido 2,4- Diclorofenoxiacético (2,4-D)**. Cad. Pesq., São Luís, v. 13, n. 1, p. 60-70, jan./jun. 2002.

IBAMA. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental**. Brasília: Ibama, 2010.

MACHADO, A.F. **Degradadação do Herbicida 2,4-D por Processos Oxidativos Avançados**. 2004. 109 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química do Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. **A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental**. Quím. Nova, São Paulo, v. 21, n. 1: 69-72, Fev. 1998.

ABDENNOURI, M., ELHALIL, A., FARNANE, M., TOUNSADI, H., MAHJOUBI, F.Z., ELMOUBARKI, R., SADIQ, M., KHAMAR, L., GALADI, A., BAÂLALA, M., BENSITEL, M., HAFIANE, Y. EI, SMITH, A., BARKA, N.. **Photocatalytic degradation of 2,4-D and 2,4-DP herbicides on Pt/TiO<sub>2</sub> nanoparticles**. Journal of Saudi Chemical Society, King Saud University, 19, 485 – 493, jun. 2015.

CAMPOS, S. X. de; VIEIRA, E. M. **Estudo da degradação do herbicida ácido 2,4- diclorofenoxiacético (2,4-D) por meio de radiação gama do cobalto-60 em solução aquosa contendo ácido húmico**. Química Nova, São Paulo, v. 25, n. 4, jun., 2002.