

## Degradação do agrotóxico Connect® com fotocatalisador hidroxiapatita

### Degradation of Connect® with hydroxyapatite photocatalyst

Cleber Antonio Lindino, Camilla Ferradoza Batalioto, Debora Hoss e Suelen Caroline Hoff Schuranck

Universidade Estadual do Oeste do Paraná/Campus Toledo/PR, Brasil  
lindino99@gmail.com; kahferradoza@hotmail.com; debo\_rahoss@hotmail.com; sully\_suh@hotmail.com

#### Resumo

*A utilização de hidroxiapatita como material fotocatalisador é uma tecnologia promissora, pois é um composto não tóxico e de fácil obtenção e suas características estruturais e físico-químicas podem ser alteradas dependendo da metodologia de síntese e dos dopantes incorporados em sua estrutura. Este trabalho estudou a eficiência da hidroxiapatita como catalisador heterogêneo na degradação do agrotóxico Connect®, utilizando-se radiação UV e radiação solar. A hidroxiapatita foi sintetizada por precipitação homogênea e dopada com metais de transição. A eficiência fotocatalítica foi dependente da hidroxiapatita utilizada, devido às alterações em sua cristalinidade, na área superficial, no tamanho dos poros, na capacidade de adsorção e na estabilidade. A hidroxiapatita apresentou eficiência de 100 % na fotodegradação do agrotóxico Connect®, (dopantes W e V), com radiação UV, em uma hora de irradiação. Utilizando-se radiação solar, foram necessárias 20 h de exposição (dopantes Zn ou Cr) para total degradação do agrotóxico, indicando a influencia do método de preparação. A degradação total do agrotóxico com radiação UV e com radiação solar ocorreu em diferentes tempos de exposição permitindo a diminuição de seus efeitos poluidores no ambiente.*

**Palavras-chave:** Catalisador heterogêneo; Remediação; Química Verde.

#### Abstract

*The use of hydroxyapatite as a photocatalyst is a promising technology because it is a non-toxic material and easy to obtain and their structural and physicochemical characteristics can be changed depending on the synthesis methodology and dopants incorporated into its structure. This study investigated the efficiency of hydroxyapatite as a heterogeneous catalyst for the degradation of the pesticide Connect®, using UV radiation and solar radiation. Hydroxyapatite was synthesized by homogeneous precipitation and doped with transition metals. The photocatalytic efficiency was dependent on the hydroxyapatite used due to changes in crystallinity, surface area, pore size, the adsorption capacity and stability. The hydroxyapatite showed 100% efficiency in the photodegradation of Connect® pesticide (W or V dopant) with UV radiation, at one-hour irradiation. Using solar radiation, it took 20 hours of exposure (Zn or Ni dopant) of the pesticide to the total degradation, indicating the influence of the preparation method. The total degradation of the species by UV radiation and solar radiation occur in different exposure times allow the reduction of its polluting effect on the environment.*

**Keywords:** Catalyst; Remediation; Green Chemistry.

## Introdução

O crescimento econômico, o aumento populacional e do consumo tem elevada a contaminação dos recursos hídricos no Brasil tornando cada vez mais difícil o tratamento das águas para o consumo humano. A preocupação com o desenvolvimento social e ambientalmente sustentável tem encontrado repercussão no setor produtivo, mas medidas concretas e eficientes para minimizar o impacto da influência humana no ambiente ainda são esparsas, sem um planejamento em longo prazo e sem metas estabelecidas.

Por isso, a busca por novas técnicas, processos e ferramentas para eliminar ou diminuir a toxicidade dos efluentes ou contaminantes gerados pelas atividades industriais e agroindustriais tem sido bastante debatido, a fim de tornar os processos, em geral, mais “verdes” ou “limpos”.

Os processos envolvendo catalisadores heterogêneos têm sido estudados para este fim, pois estão em conformidade com os princípios da Química Verde (ANASTAS et al., 1998), que propõe reduzir ou eliminar resíduos químicos em todos os processos.

Os catalisadores heterogêneos têm como características principais o aumento na velocidade das reações químicas e a possibilidade de regeneração do material e têm sido utilizados em processos fotocatalíticos. Neste caso, quando os elétrons desse material passam da banda de valência para a banda de condução durante um processo fotocatalítico serão formadas lacunas positivas na banda de valência, as quais são capazes de gerar radicais oxidativos, devido aos potenciais bastantes positivos. Já a banda de condução é o sítio redutor devido ao excesso de elétrons (HSIAO et al., 2014).

Um material que pode ser utilizado como catalisador heterogêneo é a hidroxiapatita. A hidroxiapatita (HAP) pertence ao grupo de minerais denominado apatitas com a fórmula geral  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . As hidroxiapatitas têm estrutura hexagonal e célula unitária com seis grupos  $\text{PO}_4$  e dois grupos  $\text{OH}$ . A estabilidade da estrutura é dada pela rede de grupos  $\text{PO}_4$  em arranjos com empacotamento muito fechado (RIGO et al., 2007), é pouco solúvel em meio aquoso neutro ( $K_{ps}$  de  $3,37 \times 10^{-58}$ ), o que diminui perdas por lixiviação.

Pelo processo de síntese por via úmida são obtidas hidroxiapatitas com razão estequiométrica em  $\text{Ca}/\text{P}$  de 1,67, apresentando defeitos em sua microestrutura, resultado principalmente da deficiência de íons  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{OH}^-$  na rede cristalina, permitindo substituições que podem alterar a cristalinidade, os parâmetros de rede, as dimensões dos cristais, a textura superficial, a estabilidade e a solubilidade da hidroxiapatita (ARENDS et al., 1987; GAUGLITZ et al., 1992; MA et al., 1993; MA et al., 1994).

Para utilização em processos fotocatalíticos, a hidroxiapatita sem dopante apresenta absorção na região do ultravioleta (máximo em 207 nm, 5,99eV). Alterações sig-

nificativas são observadas com a introdução de diversos dopantes, como por exemplo, a incorporação de  $\text{Cr}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , deslocando a absorção da hidroxiapatita para a região do visível (358 nm - 3,46eV e 368 nm - 3,37eV, respectivamente). Em comparação, o catalisador dióxido de titânio apresenta a região de absorção com máximo em 316 nm - 3,92 eV (ARAUJO et al., 2010).

Na área de controle ambiental por meio da remediação fotocatalítica, alguns estudos têm sido realizados utilizando a hidroxiapatita na degradação de compostos orgânicos poluentes (NISHIKAWA et al., 2002; NISHIKAWA et al., 2013; REDDY et al., 2007; SHARIFFUDDIN et al., 2013), entre eles os resíduos de agrotóxicos devido à grande quantidade utilizada indiscriminadamente nas culturas agrícolas. Entre os agrotóxicos, o inseticida Connect® é um dos mais difundidos.

O Connect® é um inseticida sistêmico, composto pelo grupo químico Piretróide (Beta-ciflutrina) e Neonicotinóide (Imidacloprido) – Figura 1. No Brasil, o imidacloprido se enquadra na classe toxicológica III (medianamente tóxico) e a beta-ciflutrina na classe II (altamente tóxico) (BRASIL, 2015). Ensaio laboratoriais indicam que os piretróides são muito tóxicos para abelhas e causam hiperatividade nervosa e colapso do sistema nervoso. A transmissão de impulsos nervosos em insetos é semelhante aos mecanismos que ocorrem em aves, peixes e mamíferos, podendo afetar os seres humanos (SANCHEZ-BAYO et al., 2014).

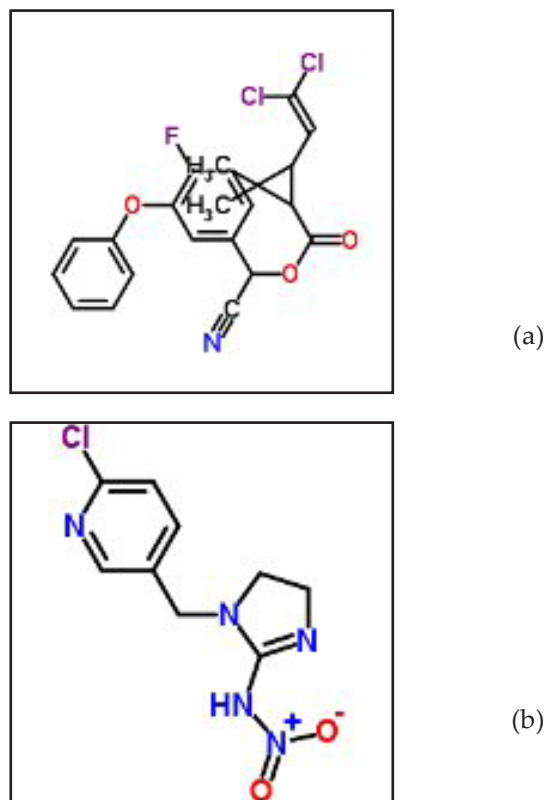


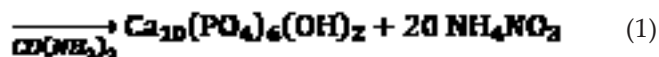
Figura 1 - Estrutura química da Beta-ciflutrina (a) e do Imidacloprido (b). Fonte: ChemSpider (Copyright© Royal Society of Chemistry, 2015).

Este trabalho descreve a utilização de hidroxiapatita como catalisador heterogêneo em reações fotocatalíticas com radiação ultravioleta e radiação solar, na degradação do agrotóxico Connect®.

## Materiais e métodos

Todos os reagentes químicos utilizados foram de pureza grau para análise. A água utilizada para o preparo de soluções padrão ou diluições de amostras foi destilada e purificada por osmose reversa (Adamo, resistência da água de 5 MΩ.cm-1 a 25 °C).

A síntese da hidroxiapatita seguiu o procedimento descrito na literatura (SOUZA et al., 1998). Nesta metodologia, 150 mL de solução 0,1 mol L-1 de CO (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> foi mantida sob agitação e aquecimento a 90,0 ± 0,1 °C e a esta adicionou-se simultaneamente 400 mL de solução 0,5 mol L-1 de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O e 400 mL de solução 0,3 mol L-1 de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, a uma velocidade de 5,0 mL min-1. A hidroxiapatita foi obtida de acordo com a reação 1. O PH foi mantido em 6.7.



Diferentes hidroxiapatitas foram preparadas também com dopantes vanadato, tungstato, níquel, ferro, cromo, cobre ou zinco preparadas a partir dos sais NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>; NaWO<sub>4</sub>; Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; ou Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, respectivamente, adicionando-se simultaneamente 400 mL de solução 0,5 mol L-1 de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O com 0,01 mol L-1 do dopante e 400 mL de solução 0,3 mol L-1 de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> a solução 0,1 mol L-1 de CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> sob agitação vigorosa e temperatura de 90,0 ± 0,1 °C, na velocidade de 5,0 mL min-1.

Em todas as sínteses, após o termino da adição dos reagentes, o precipitado de aspecto branco leitoso foi mantido nas mesmas condições de preparo por 24 h para digestão. Em seguida, o precipitado foi filtrado à vácuo com papel de filtro quantitativo marca Unifil de gramatura 80 g.m-2, lavado com água purificada e seco em estufa a 60,0 ± 1,0 °C por 24 h. O pó obtido foi triturado em almofariz e armazenado em um frasco limpo.

O espectro na região do infravermelho (IV) do material sintetizado foi obtido em equipamento PerkinElmer na região entre 450 e 4000 cm-1, com resolução de 2 cm-1 e oito varreduras sucessivas, com pastilha de KBr seco a

105 °C por três horas. O espectro obtido foi comparado com a literatura.

O material foi caracterizado morfológicamente em um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200, com voltagem de operação de 30 kV. A amostra foi colocada previamente em um suporte de carbono e foi metalizada com ouro a uma espessura de 30 nm utilizando um sputtercoater Baltec Scutter SCD 050.

A característica térmica do material para avaliar a estabilidade em baixas temperaturas foi determinada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) em um equipamento DSC 60, em célula de alumínio, variação de temperatura entre 25,0 °C e 550,0 °C com taxa de aquecimento de 10,0 °C min-1 e fluxo de nitrogênio de 50 mL min-1.

Parâmetros como área superficial, tamanho de poros e volume dos poros foram obtidos pela técnica BET em equipamento QuantaChrome Nova Station A, com nitrogênio (T = - 195,8 °C) e diâmetro da célula de 4,00 mm.

O estudo de adsorção, etapa preliminar à reação catalítica, foi realizado para verificar as melhores condições de PH no qual o processo se desenvolve e para determinar a quantidade de substância adsorvida por grama do catalisador.

Os estudos de adsorção e os testes iniciais de degradação, para avaliação da eficiência do método, foram realizados inicialmente com a molécula de controle de corante Índigo Carmim (CI 73015; RN 860-22-0), antes dos testes com o agrotóxico (Figura 2).

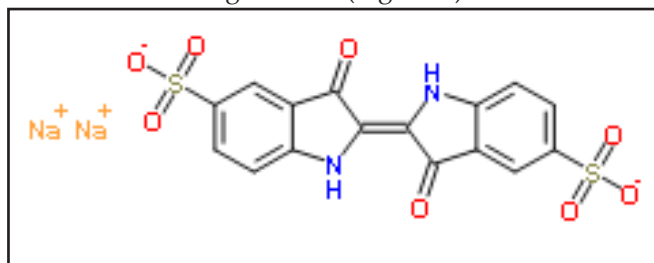


Figura 2 - Estrutura molecular do Índigo Carmim. Fonte: ChemSpider (Copyright© Royal Society of Chemistry, 2015).

Para o teste de adsorção, utilizou-se 100 mL da solução do corante utilizada como referência para o teste de degradação e agitou-se com 0,1 g de hidroxiapatita, sem dopante. O pH foi ajustado para 4, 5 e 6, pois no valor de pH abaixo de 4 há o surgimento de outras espécies de fosfato de cálcio e há o aumento da solubilidade da hidroxiapatita em meio ácido (FERNANDEZ et al.,1999). Acima de pH 6, a HAP é a espécie predominante em toda a faixa de pH alcalina. A leitura foi realizada nos tempos de 0, 15, 30, 45 e 60 minutos em pHmetro Labmeter PHS-3B calibrado com soluções tampão pH 7,00 (± 0,05) e 4,00 (± 0,02).

A quantidade adsorvida foi calculada pela equação 1 a partir da quantidade remanescente do corante, determinada por absorção na região do visível com

espectrofotômetro Shimadzu UV-1601 PC, duplo feixe.

$$Q_{eq} = ((Co - Ceq)) / m \cdot V \quad (1)$$

Na qual

$Q_{eq}$  (mg g<sup>-1</sup>) = quantidade adsorvida no equilíbrio.

$Co$  (mg L<sup>-1</sup>) = concentração inicial do corante.

$Ceq$  (mg L<sup>-1</sup>) = concentração no equilíbrio em solução do corante.

$m$  (g) = massa da hidroxiapatita

$V$  (L) = volume da solução do corante.

A fotodegradação da solução do corante (como referência) foi realizada em uma câmara com uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão (200 W - Phillips), cujo bulbo externo foi removido para total exposição das amostras à radiação entre 250 a 600 nm, na distancia de 13,5 cm da amostra e temperatura de trabalho de  $35 \pm 1$  °C. A solução com 50 mL de corante na concentração de  $4,4 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> com diferentes catalisadores na proporção de 0,18 mg mL<sup>-1</sup> foi irradiada e amostras foram coletadas em tempos pré-definidos com monitoramento da degradação na região do UV-visível, entre 700 e 200 nm, com espectrofotômetro Shimadzu UV-1601 PC, duplo feixe. Antes da medida espectrofotométrica, centrifugou-se a solução a 3000 rpm por 10 minutos. Depois de cada leitura, a amostra retornou ao frasco original para prosseguimento da degradação. O comprimento de onda em 610 nm (referente ao cromóforo aromático polinuclear) foi utilizado para os cálculos de porcentagem de degradação, devido ao decaimento linear da absorvância.

Para o estudo de fotodegradação com o agrotóxico Connect®, em formulação comercial, preparou-se 50 mL de solução aquosa na concentração de  $1,0 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> em relação ao imidacloprido, principal componente (10% m/v). A solubilidade do imidacloprido é de 610 mg.L<sup>-1</sup> a 20 °C e da beta ciflutrina é de 0,0012 mg.L<sup>-1</sup> na mesma temperatura, sendo que o pka de ambos não está disponível na literatura (PPDB, 2016). A proporção de catalisador utilizado foi de 0,18 mg mL<sup>-1</sup> e monitorou-se a degradação entre 700 e 200 nm, seguindo os mesmos procedimentos aplicados ao estudo do corante. O comprimento de onda em 270 nm (grupamento R-NO<sub>2</sub>) foi utilizado para os cálculos de porcentagem de degradação.

Os resultados obtidos foram comparados com estudos realizados com catalisador TiO<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, 99,9+%) em pó, fase anatase, tamanho de partículas < 5 µm e com estudos com radiação UV sem a presença de catalisadores.

Nos estudos envolvendo a radiação solar, utilizou-se uma placa de madeira de dimensões 50 x 50 cm, construída no laboratório, com suportes para tubos de ensaio de vidro (para filtrar a radiação ultravioleta e permitir a passagem da radiação somente acima de 400 nm) com tampa nos quais foram colocadas as amostras em duplicata de cada catalisador estudado, com eventual agitação dos tubos. A placa foi exposta à radiação

solar, direcionada para o Norte Geográfico, posição sul 24°43'23,1'' e posição oeste 53°45'7,4'' a uma altitude de 575 m, com inclinação de 50°, dados esses obtidos com um GPS da marca EtrexGarmin com uma precisão de 8 m. Alíquotas das amostras foram retiradas com micropipetas em diferentes períodos de irradiação sem exceder o volume de 10% do volume total e a degradação foi monitorada na região do espectro UV-visível, com um espectrofotômetro Shimadzu UV-1601 PC, duplo feixe. Antes da medida espectrofotométrica, centrifugou-se a solução a 3000 rpm por 10 minutos. Depois de cada leitura, a amostra retornou ao frasco original para prosseguimento da degradação. Utilizou-se cubeta de quartzo com caminho ótico de 10 mm e a linha de base foi realizada com água (branco).

A radiação acumulada na exposição foi calculada de acordo com os dados fornecidos pelo Sistema Meteorológico do Paraná (SIMEPAR, 2014). As concentrações das soluções do agrotóxico e do corante foram idênticas às utilizadas nos estudos fotocatalíticos com radiação UV.

## Resultados e discussão

A Figura 3 corresponde à caracterização da hidroxiapatita por espectrofotometria na região do infravermelho.

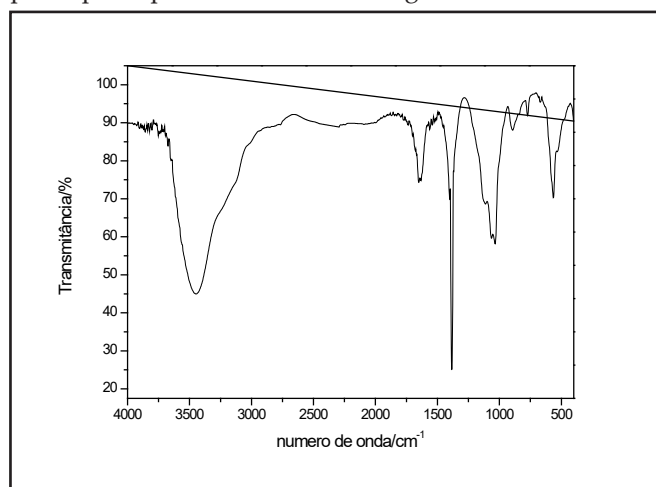


Figura 3 - Espectro de infravermelho da hidroxiapatita sintetizada por via úmida.

A hidroxiapatita é caracterizada principalmente pelas bandas em 565 cm<sup>-1</sup> referente à deformação O-P-O; estiramento O-P que corresponde às bandas em 894 e 1051 cm<sup>-1</sup>; as bandas em 1047 e 1090 correspondem à deformação PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>; a banda em 1640 cm<sup>-1</sup> refere-se à deformação da H<sub>2</sub>O adsorvida e a banda larga em 3560 cm<sup>-1</sup> ao modo de vibração OH da hidroxiapatita e água adsorvida. A ausência de uma banda em 2970 cm<sup>-1</sup> indica que o material é hidroxiapatita e não um fosfato de cálcio amorfo (VOLKMER et al., 2007).

A Figura 4 apresenta a micrografia eletrônica da hidroxiapatita obtida por MEV.

jj

Na microscopia, é possível observar a formação da estrutura cristalina da hidroxiapatita com contornos bem definidos. A HAP cristaliza-se em sistema hexagonal com grupo espacial P63/m e célula unitária  $a=b=0,942$  nm e  $c=0,688$  nm (ELLIOT, 1994; KAY et al., 1964).

A curva de DSC (Figura 5) exibiu picos endotérmicos relativos à liberação de moléculas de água adsorvidas fisicamente (abaixo de  $100,0$  °C), um pico endotérmico em  $250,0$  °C, correspondente à transformação de fase DCPD (fosfato de dicálcio hidratado) em DCPA (fosfato de dicálcio anidro) (PHAM MINH et al., 2014) e um pico endotérmico pronunciado em  $450,0$  °C, e pode indicar a fusão de cristais e aproximação de partículas no processo inicial de sinterização.

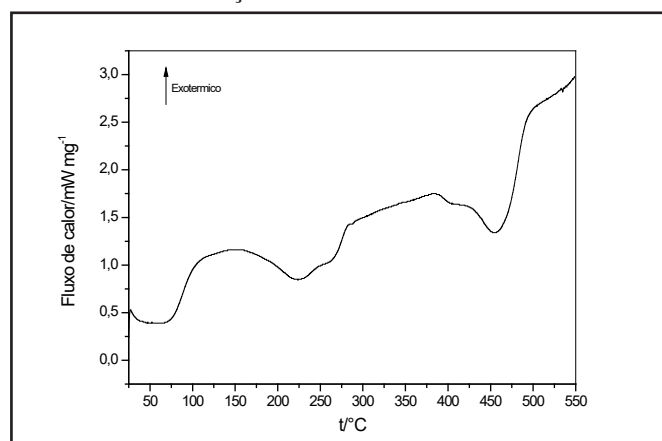


Figura 5 - Calorimetria diferencial exploratória para a hidroxiapatita.

Os resultados de BET (Figura 6) apresentaram resultados de área superficial de  $18,39$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> com volume de poros de  $0,08$  cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e diâmetro médio dos poros de  $17,5$  nm. Observa-se que o processo de adsorção/dessorção é irreversível, devido a uma elevação na curva de dessorção em pressões acima de  $0,8$  P/P<sub>0</sub>, em um efeito de histerese. A porosidade exibida pode ser atribuída à presença de mesoporos interconectados (FABBRI et al., 1995; MURUGAM et al., 2004), do tipo IV, de acordo com a classificação de Brunauer, Deming e Teller (BRUNAUER et al., 1940). Além disso, o ciclo de histerese, que é correspondente ao tipo H3 recomendado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), tem sido associado com os sólidos que têm poros em forma de fenda com bocas largas (GREGG et al., 1982).

No teste de adsorção em solução aquosa, os resultados mostram que a HAP tem Q<sub>eq</sub> de  $1,69$  mg g<sup>-1</sup> em pH 4, Q<sub>eq</sub> de  $1,95$  mg g<sup>-1</sup> em pH 5 e no pH 6 foi o equivalente a  $2,45$  mg g<sup>-1</sup>.

O melhor pH para a adsorção em hidroxiapatita foi o pH 6. Em pH mais ácidos, há uma diminuição na adsorção, principalmente devido a dissolução da hidro-

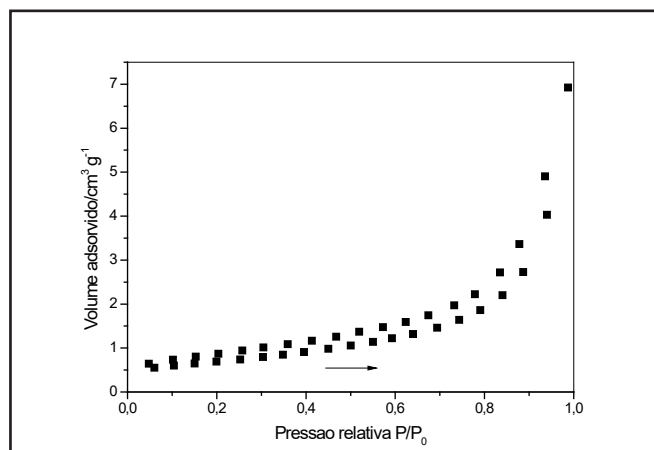
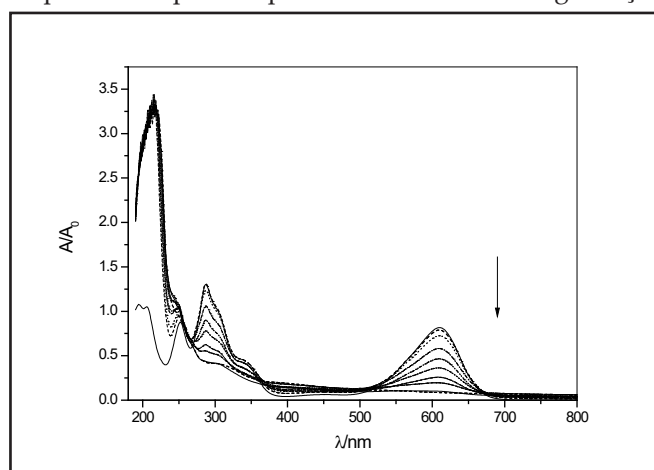


Figura 6 - Isotherma de adsorção e dessorção para a hidroxiapatita. A seta indica o sentido da adsorção.

xiapatita, já que a hidroxiapatita é estável em pH maior que  $4,2$  (HENCH, 1998). O pH 6 é altamente favorável em processos em remediação de ecossistemas naturais. No processo fotocatalítico, a adsorção da molécula em estudo no material é a primeira etapa antes da reação fotoquímica.

A Tabela 1 apresenta a identificação dos grupos funcionais nos principais máximos de absorção e a Tabela 2 apresenta os resultados da degradação do corante Índigo Carmim com HAP com diferentes dopantes. A Figura 7 apresenta o perfil espectrofotométrico da degradação



do corante com HAP sintetizada sem dopante.

Figura 7 - Degradação do corante Índigo Carmim utilizando HAP sem dopante. A seta indica a diminuição da absorvância.

Tabela 1 – Atribuição dos grupos funcionais na molécula do corante Índigo Carmin.

$\lambda$ /nm	Atribuição
215	R-SO <sub>3</sub>

287	R2C=O
610	Aromático polinuclear

Tabela 2 - Dados da degradação do corante Índigo Carmim com HAP com diferentes dopantes, no período de 60 minutos<sup>1</sup>

HAP+dopante	Redução (%) ± 1%
Vanádio	100
Tungstênio	100
Níquel	100
Cromo	100
Ferro	100
Sem dopante	100
Cobre	58
Tungstênio-mufla	41
Vanadio-mufla	26
Cromo-mufla	21

<sup>1</sup>No mesmo período, soluções do corante com catalisador TiO<sub>2</sub> degradaram 100 % em 60 minutos e utilizando-se somente radiação UV, degradou-se no mesmo período 51 % do corante.

Deve-se considerar que os dopantes W e V estão na forma de óxidos, o que limita sua difusão para o interior do material, permanecendo em sua superfície. Weckhuyssen e Keller (2003) relataram que catalisadores contendo hidroxilas em sua superfície podem reagir com óxidos de vanádio formando ligações fortes com os oxigênios. O mesmo pode ocorrer com a hidroxiapatita, podendo provocar inclusive diminuição na área superficial e no volume de poros do material catalítico, podendo também obstruir os poros (DASIREDDY et al., 2012).

O tratamento do material em mufla provoca a diminuição da eficiência do catalisador devido ao processo de sinterização, com aumento da densificação das partículas e diminuição do número de sítios ativos.

Hsiao et al. (2014) propuseram um mecanismo para explicar a atividade fotocatalítica de TiO<sub>2</sub> que pode ser similar para a HAP e ocorre devido à radiação ultravioleta provocar uma transição eletrônica da banda de valência para a banda de condução da hidroxiapatita, formando um par elétron-vacância. Similarmente, Nishikawa et al. (2013) propuseram um mecanismo similar para o composto TiO<sub>2</sub>:HAP.

Assim, no caso da HAP, os elétrons na banda de condução são doados às moléculas de O<sub>2</sub> adsorvidas no material para gerar O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Já os radicais hidroxila •OH são formados na superfície do material pelos elétrons fotoexcitados a partir das hidroxilas presentes na estrutura na hidroxiapatita ou pela reação de radicais O<sub>2</sub><sup>•-</sup> com moléculas de H<sup>+</sup> presentes na solução.

No caso da fotocatalise heterogênea, um semicondutor imerso em solução aquosa sofre diversos processos

em sua interface até o sistema atingir o equilíbrio. Em contato com uma solução contendo um par redox, cada fase do semicondutor apresenta um potencial eletroquímico distinto. Para que o equilíbrio termodinâmico seja atingido, é necessário um fluxo de cargas entre o semicondutor e a solução aquosa, que resulta na sua redistribuição e formação de uma região de carga espacial (LINSEBIGLER et al., 1995). Elétrons fluem do semicondutor para a solução até que o potencial eletroquímico entre semicondutor e solução seja equivalente. Para manter a neutralidade elétrica, uma camada de carga espacial positiva desenvolve-se dentro do semicondutor, provocando uma alteração do potencial e resultando no encurvamento da banda no interior do semicondutor (NATARAJAN et al., 1998). Sob irradiação, este equilíbrio também é alterado.

Se o potencial do eletrodo for mais positivo que o potencial de banda, o potencial redox das espécies em solução desloca-se para valores mais positivos em relação ao nível de Fermi. A diferença de potencial entre o potencial redox das espécies em solução e o nível de Fermi gera um campo elétrico que promove a separação de cargas (BARD e FALKNER, 2001).

Estes radicais oxidam o material orgânico (corante e agrotóxico) a produtos intermediários e, posteriormente, ocorre a degradação para substâncias mais simples e CO<sub>2</sub>. A decomposição do material orgânico também pode ocorrer pela reação com as vacâncias excitadas geradas a partir da transição eletrônica.

A Tabela 3 apresenta os percentuais de degradação do agrotóxico (Connect®) utilizando hidroxiapatitas dopadas com radiação UV. A Figura 8 apresenta os espectros de degradação do Connect®. A absorção máxima em 212 nm refere-se ao grupamento C≡N e em 270nm refere-se ao grupamento R-NO<sub>2</sub>, ambos do composto imidacloprido.

Tabela 3 - Dados da fotodegradação do agrotóxico Connect® com HAP com diferentes dopantes, com radiação UV, no período de 60 minutos.

HAP+Dopante	Redução (%) ± 1%
Vanádio	100
Tungstênio	100
UV <sup>1</sup>	83
TiO <sub>2</sub>	72
Sem dopante	71
Níquel	65

<sup>1</sup>Sem catalisador HAP.

A HAP dopada com Vanádio e a dopada com Tungstênio apresentaram desempenho fotocatalítico melhor do que aqueles sistemas utilizando-se somente radiação UV ou uso do catalisador TiO<sub>2</sub>. A HAP sintetizada sem dopante tem desempenho similar ao TiO<sub>2</sub>. Isto mostra a viabilidade da HAP dopada na remoção, remediação

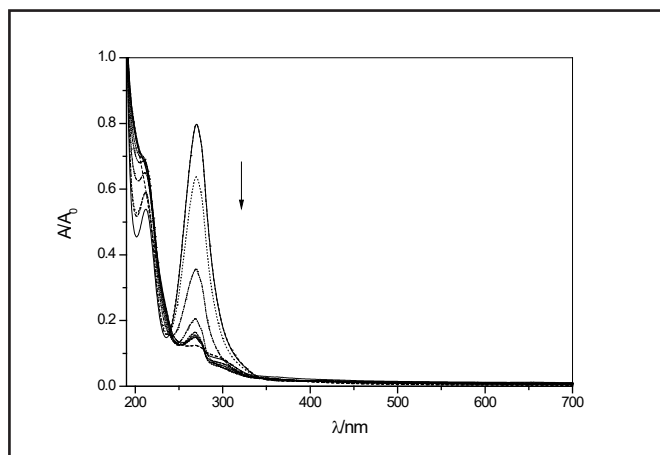


Figura 8 - Degradação do agrotóxico Connect® utilizando HAP sem dopante. A seta indica a diminuição da absorvância.

ou degradação dos compostos com desempenho similar ao catalisador mais utilizado, o TiO<sub>2</sub>.

Os resultados mostram que o processo de degradação ocorre em decaimento exponencial, com diferentes tempos de meia vida, dependendo do dopante utilizado. A Figura 9 mostra o decaimento para a hidroxiapatita dopada com vanádio, processo observado para todos os catalisadores estudados. A Tabela 4 apresenta os resultados da linearização da curva de decaimento, mediante função ln. O t<sub>1/2</sub> foi calculado a partir de 0693/k, sendo k a inclinação da curva linearizada. Valores para duas etapas indicam diferentes inclinações na curva lineari-

zada em tempos diferentes.

Connect® com catalisador hidroxiapatita dopada

Catalisador	Etapas	t <sub>1/2</sub> /min.
W	1	22,28
	2	46,71
Ni	1	17,24
	2	46,71
V	1	16,32
	2	46,71
TiO <sub>2</sub>	1	22,19
	2	66,20
Somente UV <sup>a</sup>	1	4,92
	2	111,08

com vanádio.

Tabela 4 - Constantes de para as etapas das reações de degradação do agrotóxico.

Sem catalisador.

Os resultados mostram que a degradação do agrotóxico segue uma cinética de pseudo-primeira ordem, estando de acordo como relatado por Sedaghat et al. (2016). A degradação no início do processo (etapa 1), para irradiação UV sem catalisador, tem velocidade de reação maior que na etapa 2, na qual sugere-se a presença de intermediários mais estáveis. Com a utilização de catalisadores, a segunda etapa continua sendo a mais lenta. A presença de catalisador na solução pode no início bloquear parte da radiação (espalhamento) que

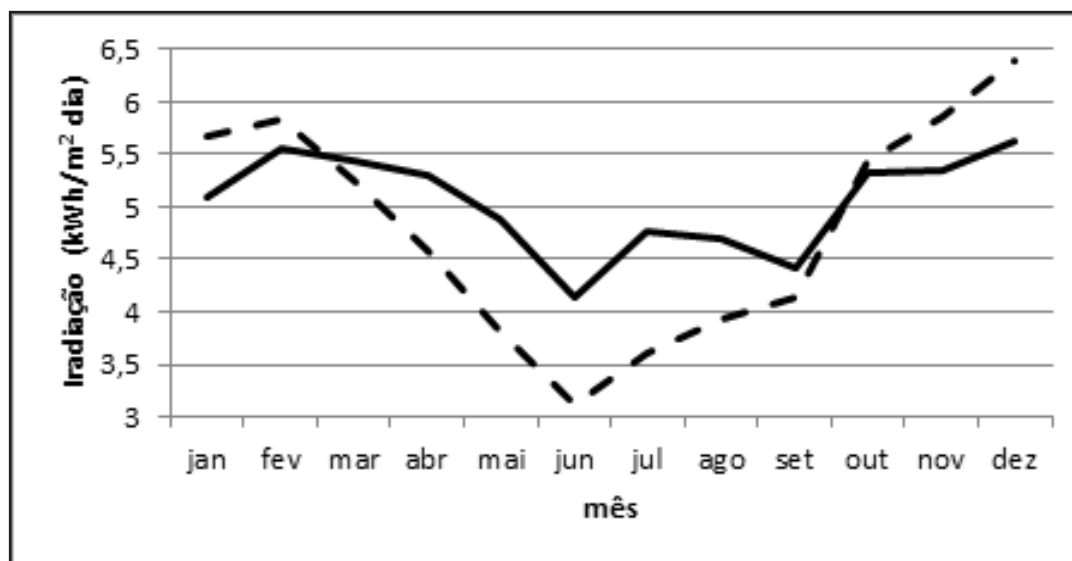


Figura 10 – Irradiação sazonal nas coordenadas 24,735379° S; 53,740717° O. A linha contínua indica a irradiação no plano horizontal e a linha tracejada indica a irradiação no plano inclinado de 25°N.

deve atingir a molécula alvo, o agrotóxico.

De acordo com Grover et al.(2014), a formação de diversos intermediários durante a fotodegradação do imidacproprido (presente em maior quantidade no agrotóxico) sugerem várias posições na molécula que são susceptíveis ao ataque por radicais hidroxila, entre elas o grupo nitro e a ligação dupla do N. Entre os intermediários da reação detectados por CG-MS por Grover et al. (2014), antes da completa mineralização, constam o ácido 6-cloronicotínico e o 2-cloro-5-metilpiridina, relativamente estáveis. Estes compostos podem absorver radiação sem haver rompimento de ligações químicas na molécula, ocorrendo a diminuição na eficiência de degradação do agrotóxico, verificado neste trabalho em tempos de exposição maiores.

Utilizando-se radiação solar, o corante foi fotodegradado totalmente em 20 h com radiação acumulada de 1.109,839 W m<sup>-2</sup> nas coordenadas geográficas de 24,735379° S; 53,740717° O. A disponibilidade da radiação solar na superfície terrestre depende das condições climáticas (nebulosidade, umidade relativa do ar etc.), a energia total incidente depende da latitude local e da posição no tempo (hora do dia e dia do ano), devido à inclinação do eixo imaginário em torno do qual a Terra gira diariamente (movimento de rotação) e ao movimento de translação que descreve a trajetória elíptica que a terra percorre ao redor do sol (ANEEL, 2013).

Para as coordenadas geográficas deste estudo, a irradiação sazonal está descrita na Figura 10 (CRESESB, 2016).

A Figura 10 demonstra que a irradiação se altera de acordo com o período do ano influenciando na eficiência global de um fotocatalisador. A latitude e o eixo de inclinação da Terra também causam variações na radiação global diária em cada região do país (TIBA, 2000).

Com base nos resultados de radiação solar, a eficiência de cada catalisador seguiu a seguinte ordem crescente: Cu<UV<HAP<V<Cr<W<Fe<Zn, sendo que UV refere-se à exposição sem catalisador e HAP refere-se à hidroxiapatita sem dopante.

Na degradação do Connect®, os catalisadores de hidroxiapatita utilizados degradaram totalmente o agrotóxico em 20 h com radiação solar acumulada de 1.227,37 W m<sup>-2</sup>. A eficiência de cada catalisador seguiu a seguinte ordem crescente: UV<FeB<HAPB<CrB<ZnB. Com o uso do catalisador TiO<sub>2</sub>, a degradação do agrotóxico ocorreu em tempo menor que 7h.

A atividade fotocatalítica da HAP com a radiação solar promove uma transição eletrônica dos orbitais moleculares ocupados de maior energia (HOMO) para os orbitais moleculares não ocupados de menor energia (LUMO), similar ao proposto por Hsiao et al. (2014).

Os elétrons em LUMO são doados às moléculas de O<sub>2</sub> adsorvidas no material para gerar espécies O<sub>2</sub><sup>-•</sup>. Estas espécies reagem com íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> presentes na solução gerando espécies radicais hidroxila •OH.

O mecanismo de degradação utilizando a radiação solar provavelmente segue o proposto por Grover et al. (2014), corroborado por este trabalho.

Na hidroxiapatita, os íons cálcio estão localizados em sítios não equivalentes, chamados de Ca I (tetravalente) e Ca II (octaédrico), com propriedades diferentes (ELLIOT, 1994; KAY et al., 1964) indicando que a substituição pode ocorrer seletivamente nestes sítios ou em ambos, como o caso do íon Cu<sup>2+</sup> (MISONO et al., 1973).

## Conclusão

A hidroxiapatita apresentou efeito fotocatalítico e propiciou a completa degradação do agrotóxico Connect®, com radiação UV, em uma hora de irradiação. Utilizando-se radiação solar, foram necessárias 20 h de exposição para total degradação do agrotóxico, mas o processo tem custo mínimo.

O processo fotocatalítico utilizando-se hidroxiapatita apresenta princípios da Química Verde, devido à sua não toxicidade, efeito catalítico, facilidade de síntese e modificação química, custo baixo e ausência de resíduos perigosos em sua síntese que permitem sua utilização em processos de remediação ambiental.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à Fundação Araucária/PR pelas bolsas concedidas.

## Referências

ANASTAS PT, WARNER JC. Green Chemistry: Theory and Practice. New York: Oxford University Press; 1998.

ANEEL, Agência Nacional de Energia Elétrica. Energia solar. 2005. Disponível em: [http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-Energia\\_Solar\(3\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/03-Energia_Solar(3).pdf). Acesso em 10 de Junho de 2016.

ARAÚJO TS, SOUZA SO, SOUSA EMB. Effect of Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> and Cr<sup>3+</sup> addition to hydroxyapatite for its application as an active constituent of sunscreens. Journal of Physics: Conference Series. 2010;249:1-7.

ARENDS J, CHRISTOFFERSEN J, CHRISTOFFERSEN MR, ECKERT GH, FOWLER BO, HENGHEBAET JC, MANCOLLAS GH, YESINOWSKI JP, ZAWACKI SJ. A calcium hydroxyapatite precipitate from an aqueous solution: an international multimethod analysis. Journal Crystal Growth. 1987;84:515-532.



- BARD AJ, FAULKNER LR. *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, Second Edition. New Jersey, EUA: John Wiley & Sons; 2001.
- BRASIL. [Internet]. Brasília: Agência Nacional de Vigilância Sanitária [24 maio 2015]. Critérios para a classificação toxicológica. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia>.
- BRUNAUER S, DEMING LS, TELLER E. On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*. 1940;62:1723-1732.
- CRESESB – Centro de Referencia para Energia Solar e Eólica Sergio Brito. Disponível em: <http://www.cresesb.cepel.br/index.php#data>. Acessado em 15 de junho de 2016.
- DASIREDDY VDBC, SINGH S, FRIEDRICH HB. Oxidative dehydrogenation of n-octane using vanadium pentoxide-supported hydroxyapatite catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2012;421-422:58-69.
- ELLIOT J. *Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates*. London: Elsevier; 1994.
- FABBRI M, CELOTTI GC, RAVAGLIOLI A. Hydroxyapatite-based porous aggregates: physico-chemical nature, structure, texture and architecture. *Biomaterials*. 1995;16:225-228.
- FERNANDEZ E, GIL FJ, GINEBRA MP, DRIESSENS FCM, PLANELL JA, BEST SM. Calcium phosphate bone cements for clinical applications. Part I: solution chemistry. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 1999;10(3):169-176.
- GAUGLITZ R, HOLTERDORF M, FRANKE W, MARX G. Immobilization of heavy metals by hydroxyapatite. *Radiochimica Acta*. 1992;58/59:253-257.
- GREGG SJ, SING KSW. *Adsorption, surface area and porosity*. London: Academic Press; 1982.
- GROVER IS, SINGH S, PAL B. Photodegradation of Imidacloprid Insecticide by Ag-Deposited Titanate Nanotubes: A Study of Intermediates and Their Reaction Pathways. *Journal of Agricultural Food Chemistry*. 2014;62:12497-12503
- HENCH LL. *Bioceramics*. *Journal of the American Ceramic Society*. 1998;81:1705-1728.
- HSIAO YC, WU TF, WANG YS, HU CC, HUANG C. Evaluating the sensitizing effect on the photocatalytic decoloration of dyes using anatase-TiO<sub>2</sub>. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2014;148-149:250-257.
- KAY MI, YOUNG RA, POSNER AS. Crystal Structure of Hydroxyapatite. *Nature*. 1964;204:1050-1052.
- LINSEBIGLER AL, LU G, YATES JR JT. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: principles, mechanism and select results. *Chemical Review*. 1995; 95:735- 758.
- MA QY, TRAINA SJ, LOGAN TJ, RYAN JA. In situ lead immobilization by apatite. *Environmental Science & Technology*. 1993;27(9):1803-1810.
- MA QY, LOGAN TJ, TRAINA SJ, RYAN JA. Effects of NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> on Pb<sup>2+</sup> immobilization by hydroxyapatite. *Environmental Science & Technology*. 1994;28(3):408-418.
- MISONO M, HALL WK. Oxidation-Reduction properties of Copper and Nickel-substituted hydroxyapatites. *The Journal of Physical Chemistry*. 1973;77(6):791-800.
- MURUGAM R, RAMAKRISHNA S. Bioresorbable composite bone paste using polysaccharide based nanohydroxyapatite. *Biomaterials*. 2004;25(17):3829-3835.
- NATARAJAN A, OSKAM G, SEARSON PC. The potential distribution at the semiconductor/solution interface. *J. Phys. Chem. B*. 1998;102:7793-7799.
- NISHIKAWA H, OMAMIUDA K. Photocatalytic activity of hydroxyapatite for methyl mercaptane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2002;179(1-2):193-200.
- NISHIKAWA M, YANG W, NOSAKA Y. Grafting effects of Cu<sup>2+</sup> on the photocatalytic activity of titanium-substituted hydroxyapatite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2013;378:314-318.
- PAL W-U, KOPETZKY R, RUCK W. OH-radical reactivity and direct photolysis of triphenyltin hydroxide in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003;156:105-114
- PHAMMINHD, RIOS, SHARROCK P, SEBEI H, LYCZKO N, TRAN ND, RAI M, NZIHOU A. Hydroxyapatite starting from calcium carbonate and orthophosphoric acid: synthesis, characterization, and applications. *Journal of Materials Science*. 2014;49(12):4261-4269.
- PPDB. Pesticide Properties Database. Universidade de Hertfordshire. Disponível em <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>. Acessado em 15 de junho de 2016.

REDDY AMP, VENUGOPAL MS. Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;69(3-4):164-170.

RIGO ECS, GEHRKE SA, CARBONARI M. Síntese e caracterização de hidroxiapatita obtida pelo método de precipitação. *Revista Dental Press Periodontia Implantologia*. 2007;1(3):39-50.

SANCHEZ-BAYO F, GOKA K. Pesticides and Bees: A Risk Assessment. *PLoS ONE*. 2014;9(4):e94482.

SEDAGHAT M, VAHID B, ABER S, RASOULIFARD MH, KHATAEE A, DANESHVAR N. Electrochemical and photo-assisted electrochemical treatment of the pesticide imidacloprid in aqueous solution by the Fenton process: effect of operational parameters. *Research on Chemical Intermediates*. 2016;42(2):855-868.

SHARIFFUDDIN JH, JONES MI, PATTERSON DA. Greener photocatalysts: Hydroxyapatite derived from waste mussel shells for the photocatalytic degradation of a model azo dye wastewater. *Chemical Engineering Research and Design*. 2013;91(9):1693-1704.

SIMEPAR. Serviço Meteorológico do Paraná. Dados de irradiação solar na cidade de Toledo/PR. Comunicação pessoal, 2014.

SOUZA JL, MARTIN N, OLIVEIRA SR, LINDINO CA. Preparação de eletrodos de hidroxiapatita por diferentes metodologias de síntese e sua aplicação na determinação de fosfito em fertilizantes líquidos. *Acta Scientiarum:Technology*. 2008;30(2):231-236.

TIBA C. (coordenador). Atlas Solarimétrico do Brasil: banco de dados. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2000.

VOLKMER TM, SANTOS LA. Influencia do tempo de indução nas propriedades de hidroxiapatita porosa obtida por gelcasting de espumas. *Cerâmica*. 2007;53(328):429-435.

WECKHUYSEN BM, KELLER DE. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis. *Catalysis Today*. 2003;78(1-4):25-46.