

DEGRADAÇÃO DE PESTICIDAS PELAS REAÇÕES FOTOCATALÍTICA UTILIZANDO O SEMICONDUTOR g-C₃N₄: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

JULIA MENDES¹; CAROLINE MENEZES PINHEIRO²; CICERO COELHO DE ESCOBAR³

¹*Universidade Federal de Pelotas – mndsjuliax@gmail.com*

²*Universidade Federal de Pelotas – carolsmnz3@gmail.com*

³*Universidade Federal de Pelotas – cicero.escobar@gmail.com (Orientador)*

1. INTRODUÇÃO

A demanda crescente por alimentos em decorrência do aumento populacional é associada ao uso deliberado de pesticidas, que são substâncias ou a mistura de substâncias capazes de aumentar a produtividade agrícola e prevenir e/ou destruir formas de vida prejudiciais às lavouras. Sendo assim, seus resíduos tóxicos podem persistir no ambiente por anos, gerando contaminação dos ambientes, ocasionando inúmeros impactos para os ecossistemas, solos e para a qualidade da água superficial e subterrânea. (SANCHES et al., 2003).

O acúmulo de pesticidas nos tecidos humanos podem ocasionar inúmeras doenças crônicas, cancerígenas, endócrinas e neurológicas, ocasionado pela ingestão da água contaminada. Nesse contexto, umas das grandes preocupações é a possibilidade desses micropoluentes não serem degradados nas estações de tratamento de água convencionais. Deste modo, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são tecnologias eficazes para esse tipo de tratamento (TANG et al., 2019).

Os POAs são tecnologias relativamente novas de descontaminação ambiental, baseados na capacidade de geração de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) visando a mineralização (formação e CO_2 e H_2O) de compostos recalcitrantes. Dentre os POAs, a fotocatálise heterogênea, ao fazer uso de óxidos metálicos semicondutor, pode auxiliar na degradação de poluentes orgânicos (ROMEIRO, 2018; NOGUEIRA; JARDIM, 1997). Neste trabalho analisaremos a eficiência da degradação dos diversos pesticidas pelo semicondutor photocatalítico g-C₃N₄ (nitreto de carbono grafítico).

O photocatalisador g-C₃N₄ é um polímero, livre de metal, podendo ser sintetizado a um preço acessível. Além disso, apresenta estabilidade fisicoquímica e uma vasta faixa de resposta à luz visível (até 460 nm). Portanto, essas características fazem que sua aplicabilidade seja bem versátil comparada com os outros semicondutores atualmente empregados em fotocatálise (VIGNESHWARAN, 2019). Somado a isso, ainda são escassos os estudos deste no contexto brasileiro, favorecendo, portanto, a justificativa de estudá-lo para futuras investigações experimentais.

2. METODOLOGIA

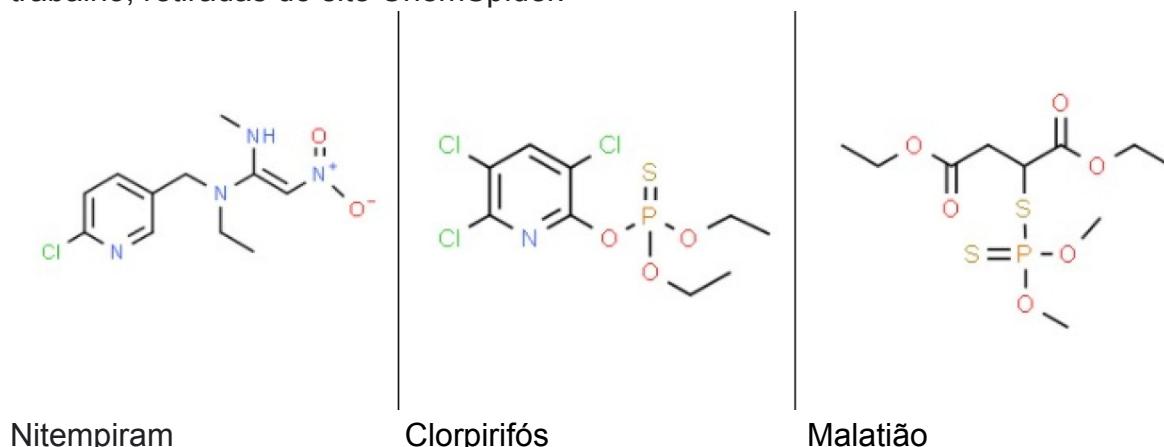
A pesquisa consistiu na revisão bibliográfica iniciada com a consulta do sistema de base de dados online da Universidade Federal de Pelotas e o portal de periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

(CAPES). Houve uma seleção aleatória de três artigos disponíveis em inglês, publicados em diversos veículos de conhecimento como revistas, periódicos, entre outros, conforme as palavras de busca: “photocatalysis”, “g-C₃N₄” e “pesticide”. Os trabalhos foram organizados em uma tabela comparativa sobre a aplicação da fotocatálise heterogênea utilizando o semicondutor de g-C₃N₄ para a degradação de pesticidas.

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

A Tabela 1 foi construída com os principais parâmetros na análise da eficiência de um fotocatalisador, portanto podemos inferir que não foi utilizado o g-C₃N₄ puro como principal semicondutor nos artigos selecionados. Conforme Shen, et al., 2021, isso se dá porque a aplicação na forma pura o material apresenta desvantagens, tais como baixa remoção de poluentes da água, baixa área superficial, uso inefficiente de luz visível, baixa condutividade elétrica e, principalmente, rápida recombinação dos pares elétrons-lacuna.

Figura 1 - apresenta a fórmula molecular dos pesticidas investigados neste trabalho, retiradas do site ChemSpider.



O Nitempiram (C₁₁H₁₅CIN₄O₂), é um inseticida neonicotinóide, que foram desenvolvidos como a quarta geração de pesticidas para substituir os compostos organofosforados, carbamato e piretróide, sendo eles utilizados para o bem-estar e saúde de animais, interferindo na transmissão nervosa de insetos (MELO, 2011; SUN, et al., 2012). Logo o Clorpirifós (C₉H₁₁Cl₃NO₃PS) e o Malatião (C₁₀H₁₉O₆PS₂), são pesticidas da classe organofosforado, muito agressivos ao meio ambiente e amplamente usado na agricultura para melhoria da produtividade e controle de pragas (GULER, et al., 2017).

O trabalho de TANG et al. (2020) aborda a heterojunção photocatalítica nomeada de esquema-Z dual, consistindo de uma heterojunção AgI/Ag₃PO para melhorar a faixa de resposta à luz e recombinação dos pares elétron-lacuna fotogerados. Com o término do experimento foi demonstrada uma eficiência de 90% de degradação do pesticida em apenas 4 minutos, sendo o menor tempo dentre os artigos apresentados na Tabela 1.

No artigo de VIGNESWARAN et al. (2019), o g-C₃N₄ é incorporado ao biopolímero quitosana (CS/g-C₃N₄), que é a forma desacetilada da quitina, um dos polímeros mais abundante encontrado no planeta. A quitosana se destaca pela capacidade de biodegradação, biocompatibilidade, alta adsorção, baixo custo e a

sua adequação para remover pesticidas, corantes, íons de metais pesados, e compostos do grupo amida e hidroxila, porém não tem propriedades de absorção de luz. Dessa forma, os autores buscaram combinar as propriedades adsortivas da quitonana com a capacidade de fotodegradação a partir do uso do g-C₃N₄.

Os resultados foram satisfatórios, apresentando 85% da degradação da molécula alvo (Clorpirifós). Para efeitos comparativos, os autores também avaliaram o desempenho de outros semicondutores comerciais, como o TiO₂ e ZnO. Por conseguinte, o CS/g-C₃N₄ mostrou mais efetividade, além de possuir capacidade de reutilização, mantendo-se estável em até 5 ciclos. Os autores concluem que esse photocatalisador é totalmente empregável e capaz para a degradação de poluentes orgânicos, além da sua boa capacidade eficiente em adsorver sais (VIGNESHWARA et al., 2019).

Sobre o artigo de SUDHAIK, et al., (2020), os autores usaram o nitreto de carbono introduzido ao grafeno (Gr) nanocompósito via a técnica de sonoquímica. O uso do grafeno se deu por este conter elevada área de superfície, excelente capacidade de condutividade elétrica e transporte de carga efetiva. Os resultados foram promissores apresentando 94% de degradação de Malatião em 5 horas, sendo maior porcentagem de descontaminação de pesticida dentre os estudos avaliados. Outras características desse experimento a ser apontado foi sua capacidade bactericida contra o grupo *E. coli*, e a reciclagem dos ciclos catalíticos foi reduzida em 83% em 10 vezes.

Tabela 1 - Parâmetros de relevância para fotocatálise

Fotocatalisador	Rota de síntese do g-C ₃ N ₄	Molécula degradada	Parâmetros de reação	Principais resultados	Referência
g-C ₃ N ₄ /Ag ₃ PO ₄ /Agl	Calcinação em cadrinho coberto de dicianodiamida a 550 °C por 4 h a uma taxa de 10 °C/min, seguido de subsequente calcinação em cadrinho não coberto a 20 °C por a uma taxa de aquecimento de 5 °C/min	Nitempiram (análise via HPLC)	C _{cat.} = 500 mg/L; C _{subst.} = 5 mg/L	g-C ₃ N ₄ : Aprox. 20% após 4 min Ag ₃ PO ₄ : aprox. 60% após 4 min Agl: aprox. 60% após 4 min Agl/Ag ₃ PO ₄ /g-C ₃ N ₄ (80% de razão molar I/P): aprox. 90% após 4 min	TANG et al., 2020
CS/g-C ₃ N ₄	5g de pó de melanina em um cadrinho semifechado a 550 - 600 °C por 6 h a uma taxa de 10 °C/min, assim resfriado em temperatura ambiente.	Clorpirifós	C _{cat.} = 0,2 mg/L; C _{subst.} = 50 mg/L	CS/g-C ₃ N ₄ : aprox. 78% após 30 min CS/g-C ₃ N ₄ : aprox. 85% após 30 min g-C ₃ N ₄ : aprox. 72% após 70 min	VIGNESHWARA et al., 2019
Gr/g-C ₃ N ₄ /PMS	3g de pó de melanina dissolvidos em 4g de oxalato de amônia foram aquecidos a 100 °C até formar um sólido branco e após houve a calcinação em um cadrinho a 550 °C por 4 h a uma taxa de 20 °C/min.	Malatião	C _{cat.} = 600 mg/L C _{subst.} = 33 mg/L	Gr/g-C ₃ N ₄ /PMS: aprox. 94% após 5h. g-C ₃ N ₄ /PMS: aprox. 63% após 5h. Gr/PMS: aprox. 17% após 5h.	SUDHAIK, et al., 2020

4. CONCLUSÕES

A partir da análise apresentada neste trabalho, vimos que a tecnologia de fotocatálise utilizando g-C₃N₄ é bastante eficaz para o tratamento de pesticidas nos corpos hídricos, além de outros compostos orgânicos persistentes. Por ser uma área científica relativamente nova, não foi selecionado nenhum trabalho em português por falta de literatura disponível, porém com a acessibilidade do semicondutor g-C₃N₄ pode ser relevante o estudo e implementação dessa técnica no Brasil.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GULER, M.; et al. Determination of malation, methidathion, and chlorpyrifos ethyl pesticides using acetylcholinesterase biosensor based on Nafion/ Ag@rGO-NH₂ nanocomposites. **Electrochimica Acta**. Turquia, v. 240 , p. 129-135, 2017.

MELO, R.M.P.S. **Eficácia do Fipronil Oral e do Nitempiram Oral e Tópico no Controle de Ctenocephalides felis felis em Cães**. 2011. 68 f. Tese (Mestrado em Ciências Veterinárias) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Veterinárias, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

NOGUEIRA, R.F.P.; JARDIM, W.F. A fotocatálise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**. Campinas, v. 21, p. 69-72, 1998.

ROMEIRO, A. I.C. **Fotocatálise com óxidos metálicos semicondutores na degradação de fármacos e pesticidas em água**. 2018. Tese (Doutorado em fotoquímica) - Departamento de química, Universidade de Coimbra.

SANCHES, S.M.; et al. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **Pesticidas: R.Ecotoxicol. e Meio Ambiente**. Curitiba, v. 13, p. 53-58, 2003.

SHEN, Y.; et al. Graphitic Carbon Nitride-Based Composite in Advanced Oxidation Processes for Aqueous Organic Pollutants Removal: A Review. **Processes**. Madrid, n.9, v. 66, p.1-14, 2020.

SUDHAIK, A.; et al. Metal-free photo-activation of peroxymonosulfate using graphene supported graphitic carbon nitride for enhancing photocatalytic activity. **Materials Letters**. Índia, v. 277, p. 1-4, 2020.

SUN, C.W.; et al. Synthesis, Insecticidal Activity, Crystal Structure, and Molecular Docking Studies of Nitenpyram Analogues with an ω -Hydroxyalkyl Ester Arm Anchored on the Tetrahydropyrimidine Ring. **Journal of agricultural and food chemistry**. Xangai, v. 60, n. 38, p. 9553-9561.

TANG, M.; et al. Facile synthesis of dual Z-scheme g-C₃N₄/Ag₃PO₄/AgI composite photocatalysts with enhanced performance for the degradation of a typical neonicotinoid pesticide. **Applied Catalysis B: Environmental**. China, v. 268, p. 1- 11, 2020.

VIGNESHWARA, S.; et al. Removal of chlorpyrifos, an insecticide using metal free heterogeneous graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) incorporated chitosan as catalyst: Photocatalytic and adsorption studies. **International Journal of Biological Macromolecules**. Índia, v. 132, p. 289-299, 2019.