

Desenvolvimento de Catalisadores Magnéticos para Despoluição de Água Contaminadas com Pesticidas

Introdução

A preocupação com uma gestão eficiente do uso da água é, nos dias atuais, foco de interesse não somente na agropecuária e indústria, como também é objeto de preocupação em termos de saúde pública e diferencial para um desenvolvimento econômico sustentável. Inúmeros processos de utilização da água implicam na geração de efluentes tóxicos ou ricos em atividade microbiana bacteriana, impróprios para reutilização em atividades agrícolas e uso humano. Desta forma, a descontaminação de águas torna-se foco de atenção de vários trabalhos de pesquisa.

Um exemplo a ser analisado encontra-se no tratamento de águas de irrigação agrícola contaminadas por pesticidas. Estima-se que 70% do consumo de água no planeta ocorra nos processos agrícolas. Em 1999, a utilização de água para irrigação foi de 2.500 Km³, o que demonstra a dimensão deste consumo (TUNDISI, 2003). Atualmente, pesticidas e fertilizantes químicos (agroquímicos) são considerados a segunda maior fonte de contaminação da água potável nos países em desenvolvimento (LAGALY, 2001). Somente no Brasil, em 1998, foram gastos US\$ 2 bilhões em agroquímicos, sendo US\$ 1 bilhão somente em herbicidas (HIGARASHI e JARDIM, 2002). No meio ambiente, estudos acerca da contaminação associada a agroquímicos demonstram efeitos drásticos, como aumento de anormalidades sexuais em anfíbios (HAYES et al., 2002). Em humanos, agroquímicos raramente são associados diretamente a doenças ou distúrbios de saúde, porém sabe-se que apresentam um efeito cumulativo no organismo, sendo que alguns compostos já são diretamente associados à maior incidência de distúrbios, como o câncer de mama (KETTLES et al., 1997). Demais conseqüências da exposição humana por longos períodos de tempo a estes compostos ainda são pouco conhecidos (BIRADAR e RAYBURN, 1995).

O tratamento destes contaminantes em geral é complexo. Em muitos casos só se obtém a eficiência desejada para o tratamento adequado através da combinação de dois ou mais processos. Entre os mais importantes, os processos oxidativos avançados envolvem a geração e consumo de uma espécie altamente oxidante e não seletiva, destacando-se, principalmente o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e, em alguns casos, o oxigênio atômico ($\text{O}(1\text{D})$) (BURROWS et al., 2002). Uma maneira de se gerar o radical hidroxila é por meios fotoquímicos com radiação ultravioleta (UV) em combinação com O_3 , H_2O_2 (CHIRON et al., 2000), processos Fenton ou Foto-Fenton (BARREIRO et al., 2007) ou através de processos fotocatalíticos na faixa de luz ultravioleta visível (por exemplo luz solar) sobre a superfície de semicondutores (PELIZZETTI et al., 1990; MUSKAT et al., 1995; HIGARASHI e JARDIM, 2002). Este último é reportado como sendo o método mais eficiente e com maior potencial para o uso comercial (CHIRON et al., 2000), pelas altas áreas de superfície de pós nanométricos de semicondutores (especialmente TiO_2 anatase) e alta interação em meio aquoso.



Foto: José Roberto Garbin

Vários semicondutores apresentam atividade fotocatalítica na degradação de orgânicos, porém é consenso que o óxido de titânio, especialmente na forma anatase, mostra-se superior aos demais estudados, o que o torna particularmente interessante para estes propósitos (FOX e DULAY, 1993; HOFFMANN et al., 1995; HAGFELDT e GRATZEL, 1995;

Autores

Caue Ribeiro de Oliveira
Eng. de Materiais, Dr.,
Embrapa Instrumentação
Agropecuária, C.P. 741,
CEP 13560-970, São Carlos, SP
caue@cnpdia.embrapa.br

Henrique A. de J. Loures Mourão
Químico,
UFSCar, C.P. 676,
CEP 13560-970, São Carlos, SP

GREGG 2005; TRENTLER et al., 1999; HAN et al., 2005). Vários trabalhos já demonstram o uso de TiO_2 na degradação de moléculas de pesticidas (PELIZZETTI et al., 1990; MUSZKAT et al., 1995; PERCHERANCIER et al., 1995; NOGUEIRA e JARDIM, 1996; CHIRON et al., 2000; HIGARASHI e JARDIM 2002; GARBIN et al., 2007) e também demonstra-se que o mesmo efeito catalítico ocorre em culturas microbianas e bacterianas (JOO et al., 2005; RINCON e PULGARIN, 2005), mostrando também o interesse do uso de TiO_2 anatase na descontaminação biológica de meios.

De forma geral, o estudo da degradação do corante Rodamina, um corante vermelho da família das fluoronas, serve de modelo para a compreensão do processo de fotocatalise na degradação. De acordo com o potencial de oxidação da Rodamina e do *bandgap* do TiO_2 (3,2 eV), as moléculas de corante excitadas por luz visível podem injetar elétrons na banda de condução do semiconductor, o qual pode ser capturado e usado em um circuito elétrico para gerar trabalho. Como já mencionado, outros mecanismos podem colaborar para o aumento da eficiência de degradação, porém, pode-se compreender desta forma o papel do semiconductor no processo. Porém, note-se que este processo de degradação leva à formação de moléculas orgânicas menores, ainda capazes de adsorver na superfície das nanopartículas, eventualmente levando ao envenenamento do catalisador (BOUDART e DJEGA-MARIADASSON 1981; QU et al., 1998).

Para estes fins o tamanho nanométrico do catalisador heterogêneo colabora com altas áreas de superfície, que tornam o processo viável em termos do tempo total de degradação. No entanto, o mesmo tamanho nanométrico leva a custos extremamente altos de separação do catalisador nanoparticulado do meio aquoso, inviabilizando o esforço de minimização do tempo de degradação. Em função deste fato, grande parte dos trabalhos na área enfocam o uso de nanopartículas de TiO_2 imobilizadas em substratos, porém esta alternativa limita em muito a atividade fotocatalítica (POZZO et al., 1997).

Uma forma simples de separar uma nanopartícula do meio aquoso é associar à estas (pela formação de um nanocompósito) uma fase com atividade magnética como por exemplo Fe_3O_4 (magnetita) (VAYSSIERES et al., 1998; SENNA 2004) que possa sofrer a ação de um campo imposto ao sistema. Vários materiais com atividade magnética podem ser enfocados para tal. Entre os vários materiais já citados na literatura (genericamente definidos como *ferritas*), incluem-se espinélios, magnetoplumbitas (estrutura cristalina do mineral $PbFe_{7,5}Mn_{3,5}Al_{0,5}Ti_{0,5}O_{19}$) e as granadas (com a mesma estrutura cristalina do mineral $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$), abrangendo uma larga faixa de estruturas cristalinas, composições e aplicações (O'GRADY e CHANTRELL, 1992; MORUP, 1993). A classe espinélio é a mais largamente utilizada, sendo geralmente considerada sinônimo de ferrita. As ferritas MnZn e NiZn respondem por mais de 70% das aplicações, que incluem absorvedores de ondas eletromagnéticas, radares, antenas, indutores para filtros em telecomunicações, sensores, núcleos de transformadores em fontes de alta frequência, blindagem magnética, controle de poluição e.

eletrodos. Nesses sistemas, uma série de composições tem sido desenvolvida com propriedades específicas (BUCHANAN, 1991). No entanto, a magnetita ainda mantém-se como uma das principais fases em estudo, pela facilidade de síntese e manipulação.

A estratégia de encapsulamento de nanopartículas (ou nanopartículas *core-shell*) é assim uma boa alternativa para associar diferentes fases, de diferentes propriedades, permitindo que a fase superficial (*cápsula*) seja a cataliticamente ativa. Esta estratégia foi utilizada (TAGO et al., 2002; LIN et al., 2006) na formação de nanopartículas da ordem de 10 nm de magnetita encapsuladas com sílica ($Fe_3O_4@SiO_2$), com boa dispersão das nanopartículas em água na ausência de campo magnético e com efetiva captura magnética das mesmas. As nanopartículas encapsuladas (*core-shell*) foram obtidas pela dispersão de nanopartículas de Fe_3O_4 em solvente, procedendo na dispersão à hidrólise do tetraetilortossilicato (TEOS), precursor da sílica. A formação de sílica ocorreu na superfície das nanopartículas superparamagnéticas, resultando no encapsulamento desejado. Lin e colaboradores (LIN et al., 2006) demonstraram a efetividade da estratégia através da adsorção de um corante à superfície das nanopartículas em suspensão, modificando sua coloração e eliminação seletiva do mesmo corante através do arraste magnético das nanopartículas.

Neste contexto este trabalho descreve a síntese de um nanocompósito, uma estrutura *core-shell* ferrita / TiO_2 através do método dos precursores poliméricos (KAKIHANA e YOSHIMURA 1999; LESSING, 1989), com potencial para uso como catalisador na despoluição de águas. Os materiais sintetizados foram preliminarmente caracterizados como fotocatalisadores da degradação de atrazina, um herbicida organoclorado. Os resultados demonstram a potencialidade das estruturas *core-shell*, motivando futuros estudos e desdobramentos na área.

Experimental

Síntese das estruturas *core-shell*

Todos os materiais foram preparados através do método dos precursores poliméricos. Nanopartículas de Fe_3O_4 foram preparadas pela dissolução de sais precursores ($FeSO_4$ e $Fe_3(SO_4)_4$, Synth) numa solução aquosa de ácido cítrico (JT Baker) a 40°C, em razão molar metal: ácido cítrico igual a 1:3. Foram preparadas soluções separadas de cada sal. Após a dissolução completa dos sais por agitação magnética, foi feita a mistura estequiométrica das soluções para obtenção de relações molares $Fe^{2+}:2 Fe^{3+}$, mantendo-se a solução em agitação, e a polimerização (poliesterificação) dos citratos em solução pela adição de etileno glicol (Synth), em razão molar ácido cítrico: etileno glicol igual a 1:2. As soluções foram tratadas termicamente em temperaturas de 400 e 450°C, em atmosferas de ar ou N_2 , em taxas de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e patamar de queima de 2 horas. A síntese de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ seguiu o mesmo procedimento, utilizando como sal precursor o acetato de cobalto ($Co(CH_3COO)_2$, Merck) nas mesmas razões molares.

Após calcinação as nanopartículas foram desaglomeradas por moagem em moinho atritor, por 2 horas, em solução

aquosa da resina de Ti, preparadas pelo mesmo procedimento acima, utilizando como sal precursor de Ti o isopropóxido de Ti ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, Aldrich) em razões mássicas de 55,6:44,4; 38,5:61,5; 27,3:72,7 e 11,1:88,9 $\text{CoFe}_2\text{O}_4 \cdot \text{TiO}_2$. Após a moagem, a suspensão de nanopartículas foi seca em liofilizador, tratando-se termicamente a resina resultante a 450°C por duas horas, para formação de TiO_2 superficial.

Os materiais foram caracterizados em difração de raios X (difratômetro Siemens D5000, com anodo de Cu ($\text{Cu K} = 1.5418 \text{ \AA}$), fisissorção de N_2 (equipamento ASAP 2000, utilizando a isoterma BET) e microscopia eletrônica de transmissão. Os tamanhos de partícula foram estimados pelo alargamento dos padrões de difração, utilizando a equação de Scherrer (CULLITY, 1978):

$$2R = 0.9 / \cos \theta ((FWHM)^2 - (FWHM)_r^2)^{1/2} \quad (1)$$

onde FWHM corresponde à medida da largura à meia-altura do pico identificado no ângulo e $(FWHM)_r$ é a largura à meia altura de uma referência monocristalina (neste caso, silício); e através da expressão

$$2R = 6 / \rho \cdot SA \quad (2)$$

onde ρ é a densidade do óxido (assumida como 3.70 g.cm^{-3} para o TiO_2 e 5.30 g.cm^{-3} para o CoFe_2O_4) e SA é a área superficial medida em fisissorção de N_2 .

Para os estudos de fotodegradação de moléculas orgânicas, suspensões coloidais dos materiais sintetizados (100 mg.L^{-1}) foram preparadas em soluções de atrazina (Merck, 10 mg.L^{-1}). As suspensões foram mantidas em repouso no escuro por 30 minutos, para garantir o equilíbrio adsorção/dessorção. Os ensaios de fotodegradação foram feitos num aparato como esquematizado na Fig. 1, utilizando uma fonte Oriol (lâmpada de He-Xe, 150 W, emissão entre 300 e 500 nm). A irradiação foi feita no centro do reator, e todos os materiais foram testados em batelada, sem agitação, posicionados simetricamente no reator, para melhor condição de comparação. Para confirmação dos resultados, os experimentos foram feitos em tréplica, rotacionando a posição dos conjuntos no reator, para eliminar possíveis interferências quanto à incidência luminosa. Em intervalos regulares, amostras (5 mL) foram coletadas e centrifugadas, para separação do material em suspensão, e os filtrados foram analisados em espectroscopia UV-Visível (equipamento Shimadzu UV-1601PC) monitorando a evolução temporal da degradação dos orgânicos. A concentração de Atrazina foi monitorada a 223 nm.

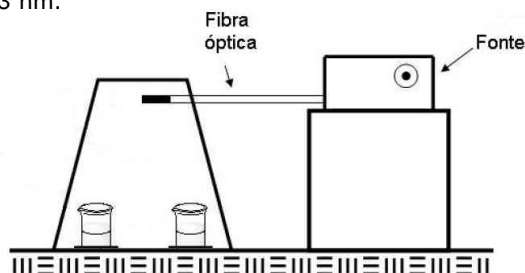


Fig. 1 - Esquema do aparato utilizado para fotodegradação do herbida atrazina com diferentes catalisadores

Resultados e Discussão

Seleção de nanopartículas magnéticas

A Fig. 2 mostra os padrões de difração de raios X obtidos para amostras de Fe_3O_4 calcinadas em 400 e 450°C , em duas condições de atmosfera de tratamento térmico, em ar e em fluxo de N_2 . A identificação da fase Fe_3O_4 foi obtida em todas as amostras, sem indícios de texturização. No entanto, mesmo a 400°C , identificou-se a presença da fase hematita ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$), indicando que o tratamento térmico ao ar pode levar à oxidação dos íons Fe^{II} presentes na estrutura, levando à desestruturação da fase magnética. A influência da atmosfera é confirmada na condição de tratamento térmico a 450°C em atmosfera de N_2 , onde os picos relativos à fase hematita reduzem significativamente no entanto, ainda há um residual da fase, identificado pelo pico a $2\theta = 25^\circ$, que corresponde ao pico $\langle 012 \rangle$ da hematita. Não foram identificados picos relativos à wustita (FeO), indicando que não houve separação do Fe^{II} da estrutura.

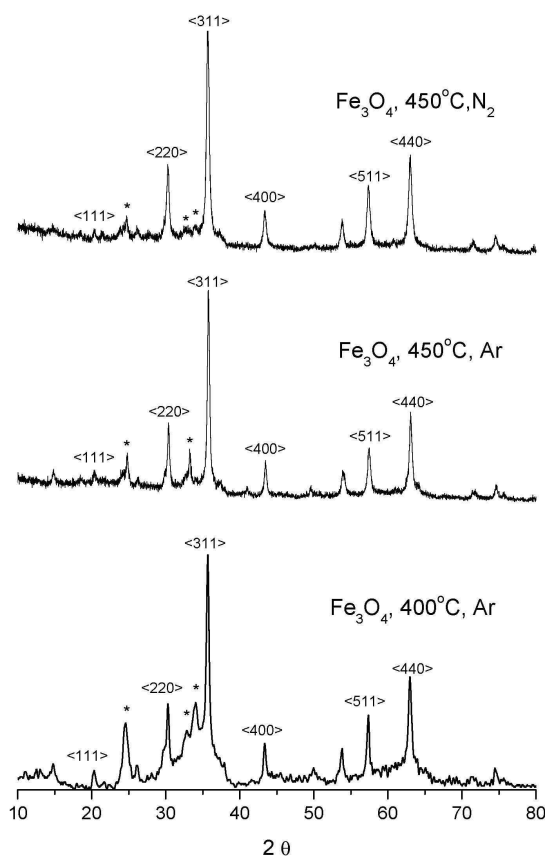


Fig. 2 - Padrões de difração de raios X das nanopartículas de magnetita sintetizadas em 400 e 450°C e atmosferas de ar e N_2 . Os picos referentes à hematita aparecem marcados por asterisco.

A Tabela 1 mostra os resultados de coerência cristalográfica calculados para cada plano identificado nos difratogramas, segundo a eq. 1. Considerando-se que as condições de síntese devem levar a nanopartículas razoavelmente dispersas, a coerência cristalográfica é um indicativo do tamanho de partículas e também, da anisotropia presente. Os valores obtidos mostram que em todas as condições avaliadas obteve-se nanopartículas, sendo que o maior crescimento foi observado na

calcinação a 450°C em ar (21,2 3,73 nm). Na calcinação a 450°C em N₂ os tamanhos de partícula inferidos, ligeiramente menores (16,5 0,72 nm) provavelmente devem-se à diminuição da mobilidade de contornos em partículas em contato, pela ausência de oxigênio portanto, induzindo possíveis vacâncias de oxigênio superficiais. A calcinação a 400°C induziu maior anisotropia, indicada pela polidispersividade da medida (15,0 4,40 nm). Novamente, os cristais formados mostraram-se significativamente menores que os calcinados a 450°C, como esperado. Os valores de coerência cristalográfica para a fase hematita presente seguiram o mesmo padrão, com valores próximos aos dos cristais de magnetita.

Tabela 1: Coerência cristalográfica das partículas de Fe₃O₄ calculada a partir da equação de Scherrer (D_{DRX}). As linhas em itálico correspondem aos picos identificados como hematita.

Calcinação a 450°C em Ar		
2θ	FWHM	D_{DRX} (nm)
30,381	0,3208	25,6
35,751	0,3676	22,7
43,479	0,3581	23,8
53,87	0,5843	15,2
57,473	0,4777	18,9
63,074	0,4444	20,9
20,32	0,3036	26,6
24,801	0,3016	26,9
33,22	0,2848	29,1
Média (Fe₃O₄)		21,2 ± 3,73
Calcinação a 450°C em N ₂		
2θ	FWHM	D_{DRX} (nm)
30,295	0,4891	16,8
35,676	0,4837	17,2
43,384	0,4952	17,2
53,837	0,5412	16,4
57,375	0,5606	16,1
63,014	0,606	15,3
24,715	0,7305	11,1
32,632	1,6109	5,1
Média (Fe₃O₄)		16,5 ± 0,72
Calcinação a 400°C em Ar		
2θ	FWHM	D_{DRX} (nm)
30,312	1,033	7,9
35,698	0,4955	16,8
43,426	0,406	21,0
53,846	0,6241	14,2
57,394	0,5343	16,9
63,018	0,704	13,2
20,334	0,5788	13,9
24,628	0,9643	8,4
Média (Fe₃O₄)		15,0 ± 4,40

A Fig. 3 mostra os padrões de difração de raios X para as amostras de CoFe₂O₄ obtidas por calcinação a 400 e 450°C. Observa-se inicialmente que em nenhuma das duas condições houve mistura de fases significante, a não ser pela presença de um pequeno pico a 2θ = 38°, possivelmente relacionado ao óxido de cobalto, Co₃O₄ (identificado por um asterisco). Porém, a identificação não é conclusiva e a principal fase indesejada seria a hematita não identificada nos padrões. Os resultados de coerência cristalográfica, apresentados na Tabela 2, indicam que a diferença de 50°C não foi suficiente para modificar significativamente os tamanhos de partícula inferidos inclusive estando os valores significativamente abaixo do obtido para magnetita. Este efeito do íon Co²⁺, como estabilizante da estrutura da ferrita, já foi reportado na literatura (COSTA et al., 2006, COSTA et al., 2003). Também, a redução do tamanho de partícula pode ser atribuída à presença de íons cobalto superficiais. Estes resultados mostram que a estrutura CoFe₂O₄ é mais estável e mais tolerante a variações na síntese que o Fe₃O₄, indicando então o seu uso como fase magnética das estruturas *core-shell* pretendidas.

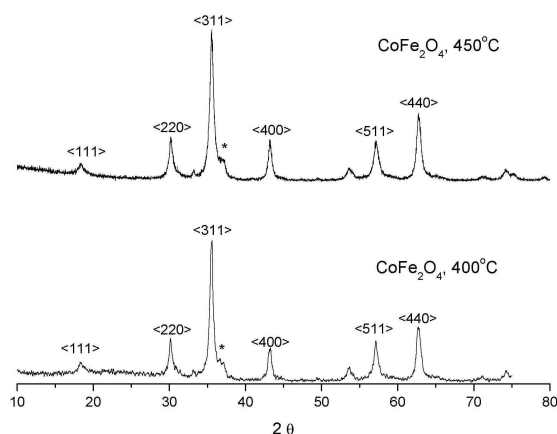


Fig. 3 - Padrões de difração de raios X das nanopartículas de CoFe₂O₄ sintetizadas em 400 e 450°C em atmosfera de ar.

Tabela 2: Coerência cristalográfica das partículas de CoFe₂O₄ calculada a partir da equação de Scherrer (D_{DRX}).

Calcinação a 450°C em Ar		
2θ	FWHM	D_{DRX} (nm)
18,261	0,6538	12,3
30,203	0,5406	15,2
35,576	0,5843	14,3
43,199	0,5048	16,9
53,62	0,9342	9,5
57,12	0,7457	12,1
62,762	0,6391	14,6
Média		13,6 ± 2,43
Calcinação a 400°C em Ar		
2θ	FWHM	D_{DRX} (nm)
18,27	2,58	3,1
30,137	0,635	13,0
35,614	0,5189	16,1
43,28	0,5933	14,4
53,65	0,77	11,6
57,12	0,6075	14,9
62,697	0,7217	12,9
Média		12,3 ± 4,30

As avaliações de área superficial das nanopartículas por fisissorção demonstram tendência similar, porém indicam em ambos os casos a ocorrência de aglomeração rígida, refletida em baixa área de superfície total. A área superficial medida para o CoFe₂O₄ tratado a 450°C, resultou em 42,07 m².g⁻¹, o que indicaria um tamanho equivalente de 26,91 nm, segundo a eq. 2. Este valor é aproximadamente duas vezes maior que o indicado pelas medidas de difração de raios X, indicando a aglomeração e, eventualmente, pré-sinterização do material. O mesmo resultado é visto para o Fe₃O₄ calcinado a 450°C, 29,09 m².g⁻¹, resultando em tamanho equivalente de 40,44 nm. Porém, novamente, a área superficial do CoFe₂O₄ mostra-se mais favorável.

Encapsulamentos

As condições ótimas para o encapsulamento foram definidas segundo trabalho anterior (RONCONI et al., 2007), que demonstrou 450°C como temperatura favorável para eliminação de material orgânico e cristalização da fase TiO₂ anatase, no método dos precursores poliméricos. Optou-se por trabalhar com tempos de cristalização de 2 horas, para minimizar efeitos do tratamento térmico nas nanopartículas magnéticas pré-formadas.

A Tabela 3 mostra os resultados de área superficial para as nanopartículas encapsuladas ($\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$). Nota-se que todas as nanopartículas encapsuladas apresentaram valores de área superficial muito superiores à ferrita base ($42,0 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Este efeito provavelmente está associado à formação de um encapsulamento não homogêneo, ou seja, a fase TiO_2 superficial deve ter se formado como nanopartículas sobre as partículas de ferrita. Também, este é um efeito sinérgico: a fase TiO_2 , sintetizada isoladamente, apresentou a área de superfície muito semelhante à da ferrita isolada ($49,43 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). É importante notar que os valores atingidos no método são similares aos apresentados no material comercial, utilizado aqui para comparação.

Table 3: - Área superficial (AS) para nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ (% em massa), densidades equivalentes (ρ_{calc}), diâmetros equivalentes (D_{AS}) calculados pela eq. 2 e diâmetros médios de poros (D_{poro}).

CoFe_2O_4 (%)	TiO_2 (%)	ρ_{calc} ($\text{g}.\text{cm}^{-3}$)	AS ($\text{m}^2.\text{g}^{-3}$)	D_{AS} (nm)	D_{poro} (nm)
100,0	0,0	5,3	42,07	26,91	18,46
55,6	44,4	4,6	75,29	17,37	6,52
38,5	61,5	4,3	102,00	13,63	5,89
27,3	72,7	4,1	115,60	12,55	6,03
11,1	88,9	3,9	119,11	12,99	5,08
0,0	100,0	3,7	49,43	32,81	7,40
0,0	100,0 ¹	3,7	127,64	12,70	10,06

¹ TiO_2 - anatase nanométrico comercial, Aldrich

Os resultados de D_{AS} são pouco representativos, uma vez que pelas características do sistema, a área de superfície atingida é certamente resultado de rugosidade superficial. No entanto, os valores de D_{AS} permitem uma comparação física do sistema, uma vez que calculados a partir da densidade corrigida pela contribuição mássica de cada fase: nota-se que o valor de D_{AS} tende a um mínimo em torno de 13 nm, o que indica que a variação de área superficial se deve à diminuição de densidade do compósito, a partir deste valor que observa-se muito próximo do valor obtido para o TiO_2 comercial.

Um dado que deve ser analisado para este nanocompósito é o diâmetro médio de poros, uma vez que pelas suas características, o material provavelmente apresenta-se como aglomerados. Nota-se que em todas as condições de encapsulamento o diâmetro médio de poros está em torno de 6 nm, que é valor suficiente para a percolação inclusive de moléculas orgânicas, como as que se pretende degradar.

Os dados de área superficial devem ser comparados aos resultados de microscopia eletrônica de transmissão, observados na Fig. 4. Como inferido dos resultados anteriores, observa-se aglomerados da ordem de 200 a 400 nm, rígidos, de nanopartículas de tamanhos variados, entre 10 e 25 nm (Fig. 4 (a) e (c)). Numa observação mais detalhada, como visto na Fig. 4 (b), nota-se sobre as partículas de ferrita a formação de um encapsulamento, mais espesso na amostra com maior massa de TiO_2 (comparando-se à Fig. 4 (d), de menor teor). No entanto, como observado, a massa total de TiO_2 formado não está associada apenas ao encapsulamento, como também a partículas rigidamente aglomeradas na superfície das nanopartículas encapsuladas. Esta tendência, neste caso, não é indesejada, visto que a área superficial manteve-se alta e a aglomeração aumenta a tendência à sedimentação do material, facilitando a separação do catalisador do meio reacional.

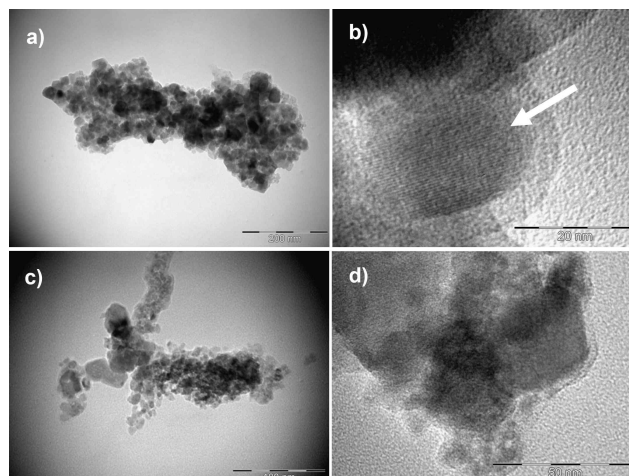


Fig. 4 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão de nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$: a) aglomerado de nanopartículas de composição 11 CoFe_2O_4 :89 TiO_2 ; b) detalhe de nanopartícula de composição 11 CoFe_2O_4 :89 TiO_2 , mostrando uma partícula de CoFe_2O_4 ao centro de um encapsulamento; c) aglomerado de nanopartículas 55,5 CoFe_2O_4 :44,5 TiO_2 ; d) detalhe de nanopartícula 55,5 CoFe_2O_4 :44,5 TiO_2 mostrando encapsulamento.

Avaliação da atividade fotocatalítica

A avaliação da efetividade dos catalisadores através do acompanhamento da fotodegradação do herbicida atrazina apresenta algumas dificuldades, principalmente pelo fato de a atrazina sofrer fotólise direta em luz ultravioleta. Desta forma, optou-se por trabalhar com um fotorreator de baixa intensidade, em tempos longos de degradação. No entanto, neste desenho de experimento espera-se que a atividade do fotocatalisador também seja bastante diminuta, visto que depende diretamente da incidência luminosa. A Fig. 5 mostra a variação de concentração relativa da atrazina ao longo do tempo de degradação para os nanocompósitos, comparado ao TiO_2 puro. Nota-se que no período de degradação observado não foi possível diferenciar o mecanismo de atuação do TiO_2 da fotólise direta do pesticida. Porém, quando comparado à atividade dos nanocompósitos, nota-se aumento significativo e consequente diferenciação do papel do catalisador. A princípio, este efeito pode ser associado ao aumento de área superficial observado na Tabela 3. Porém, entre as composições observadas, aparentemente a composição 38,5 CoFe_2O_4 :61,5 TiO_2 apresenta comportamento mais efetivo e coerente, o que sugere a existência de um efeito associado à junção de fases, no entanto ainda não compreendido claramente. Este efeito é contrário ao observado por Beydoun (BEYDOUN et al., 2000), que relataram a diminuição da atividade fotocatalítica de um nanocompósito semelhante ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{TiO}_2$) na fotodegradação com luz UV próximo de sucrose. Os autores correlacionaram o efeito à possível recombinação eletrônica nas interfaces entre as fases, pela diferença apreciável de *bandgap* entre elas. Deve-se ressaltar que não foi possível até o momento avaliar de forma ampla a atividade fotocatalítica dos nanocompósitos, uma vez que efeitos específicos de interação com a atrazina (adsorção, transferência eletrônica direta) podem ter ocorrido, implicando na maior atividade catalítica observada. No entanto, os resultados até o momento são promissores.

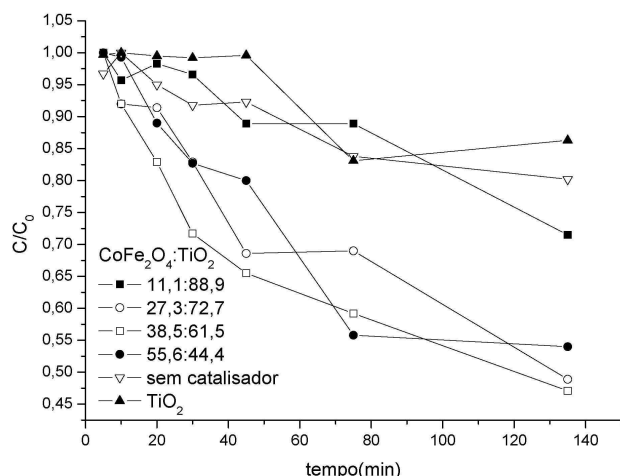


Fig. 5 - Perfil de degradação da atrazina em luz UV em função da adição de diferentes catalisadores.

Conclusões

Os resultados aqui apresentados demonstram que o método dos precursores poliméricos é viável como alternativa de produção de nanopartículas $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$, com potencial para uso como fotocatalisadores da degradação de pesticidas, através da avaliação preliminar da fotólise do herbicida atrazina. Estes resultados fundamentam futuras investigações sobre este nanocompósito, na meta de viabilizar novas alternativas de descontaminação de águas com agroquímicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Projeto 555689/2006-9) e à Fapesp pelo apoio concedido.

Referências

BARREIRO, J. C.; CAPELATO, M. D.; MARTIN-NETO, L.; HANSEN, H. C. B. Oxidative decomposition of atrazine by a fenton-like reaction in a H_2O_2 /ferrihydrite system. **Water Research**, New York, v. 41, n. 1, p. 5562, jan. 2007.

BEYDOUN, D.; AMAL, R.; LOW, G. K. C.; MCEVOY, S. Novel photocatalyst: Titania-coated magnetite. Activity and photodissolution. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 104, n. 18, p. 43874396, maio 2000.

BIRADAR, D. P.; RAYBURN, A. Cromossomal damage-induced by herbicide contamination at concentrations observed in public waters. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 24, p. 12221225, 1995.

BOUDART, M.; DJEGA-MARIADASSON, G. **Kinetics of Heterogeneous Reaction**. Princeton: Princeton University Press, 1981.

BUCHANAN, R. C. **Ceramic Materials for Electronics**. New York, NY: Marcel Dekker, 1991.

BURROWS, H. D.; L, M. C.; SANTABALLA, J. A.; STEENKEN, S. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. **Journal of Photochemistry and Photobiology, B: Biology**, Lausanne, v. 67, n. 2, p. 71108, jun. 2002.

CHIRON, S.; FERNANDEZ-ALBA, A.; RODRIGUEZ, A.; GARCIA-CALVO, E. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. **Water Research**, New York, v. 34, n. 2, p. 366377, fev. 2000.

COSTA, R. C.; LELIS, M.; OLIVEIRA, L.; FABRIS, J.; ARDISSON, J.; RIOS, R.; SILVA, C.; LAGO, R. Novel active heterogeneous fenton system based on $\text{Fe}_3\text{-xM}_x\text{O}_4$ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M^{2+} species on the reactivity towards H_2O_2 reactions. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 129, n. 1-3, p. 171178, fev. 2006.

COSTA, R. C. C.; LELIS, M. D. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. R. V. A.; SILVA, C. N.; LAGO, R. M. Remarkable effect of Co and Mn on the activity of $\text{Fe}_3\text{-xM}_x\text{O}_4$ promoted oxidation of organic contaminants in aqueous medium with H_2O_2 . **Catalysis Communications**, [S. l.], v. 4, n. 10, p. 525529, out. 2003.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray diffraction**. [S.l.]: Addison-Wesley, 1978.

FOX, M. A.; DULAY, M. T. Heterogeneous photocatalysis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 93, n. 1, p. 341357, 1993. ISSN 0009-2665.

GARBIN, J. R.; MILORI, D. M. B. P.; SIMÕES, M. L.; SILVA, W. T. L. da; MARTIN-NETO, L. Influence of humic substances on the photolysis of aqueous pesticide residues. **Chemosphere**, Oxford, v. 66, n. 9, p. 16921698, 2007.

GREGG, B. A. The photoconversion mechanism of excitonic solar cells. **MRS Bulletin**, [S. l.], v. 30, p. 20, 2005.

HAGFELDT, A.; GRATZEL, M. Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, p. 4968, 1995.

HAN, S.; CHOI, S. H.; KIM, S. S.; CHO, M.; JANG, B.; KIM, D. Y.; YOON, J.; HYEON, T. Low-temperature synthesis of highly crystalline TiO_2 nanocrystals and their application to photocatalysis. **Small**, Weinheim, v. 1, p. 812816, 2005.

HAYES, T.; HASTON, K.; TSUI, M.; HOANG, A.; HAEFFLE, C.; VONK, A. Herbicides: Feminization of male frogs in the wild. **Nature**, London, v. 419, p. 895896, 2002.

HIGARASHI, M. M.; JARDIM, W. F. Remediation of pesticide contaminated soil using TiO_2 mediated by solar light. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 76, n. 2-4, p. 201207, nov. 2002.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, Washington, v. 95, p. 6996, 1995.

JOO, J.; KWON, S. G.; YU, T.; CHO, M.; LEE, J.; YOON, J.; HYEON, T. Large-scale synthesis of TiO_2 nanorods via nonhydrolytic sol-gel ester elimination reaction and their application to photocatalytic inactivation of *E. coli*. **Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 109, n. 32, p. 1529715302, ago. 2005.

- KAKIHANA, M.; YOSHIMURA, M. Synthesis and characteristics of complex multicomponent oxides prepared by polymer complex method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, Tokyo, v. 72, p. 14271443, 1999.
- KETTLES, M. A.; BROWNING, S. R.; PRINCE, T. S.; HORSTMAN, S. W. Triazine herbicide exposure and breast cancer incidence: An ecologic study of Kentucky counties. **Environmental Health Perspectives**, Research Triangle Park, v. 105, n. 11, p. 12221227, 1997.
- LAGALY, G. Pesticide-clay interactions and formulations. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 18, p. 205209, 2001.
- LESSING, P. A. Mixed-cation oxide powders via polymeric precursors. **American Ceramic Society Bulletin**, Easton, v. 68, p. 10021007, 1989.
- LIN, Y. S.; WU, S. H.; HUNG, Y.; CHOU, Y. H.; CHANG, C.; LIN, M. L.; TSAI, C. P.; MOU, C. Y. Multifunctional composite nanoparticles: Magnetic, luminescent, and mesoporous. **Chemistry of Materials**, Washington, v. 18, p. 51705172, 2006.
- MORUP, S. Nanomagnetism. In: MORUP, S. **Studies of Superparamagnetism in Samples of Ultrafine Particles**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1993. p. 9399.
- MUSZKAT, L.; BIR, L.; FEIGELSON, L. Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters. **Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry**, Lausanne, v. 87, n. 1, p. 8588, mar. 1995.
- NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. TiO₂-fixed-bed reactor for water decontamination using solar light. **Solar Energy**, Kidlington, v. 56, n. 5, p. 471477, maio 1996.
- O'GRADY, K.; CHANTRELL, R. W. Magnetic Properties: Theory and Experiments. In: DORMANN, J. L.; FIORANI, D. **Magnetic properties of fine particles**. Amsterdam: Elsevier, 1992. p. 93 114.
- PELIZZETTI, E.; MAURINO, V.; MINERO, C.; CARLIN, V.; TOSATO, M. L.; PRAMAURO, E.; ZERBINATI, O. Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 24, n. 10, p. 15591565, 1990. ISSN 0013-936x.
- PERCHERANCIER, J. P.; CHAPELON, R.; POUYET, B. Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide. **Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry**, Lausanne, v. 87, n. 3, p. 261266, abr. 1995.
- POZZO, R. L.; BALTANAS, M. A.; CASSANO, A. E. Supported titanium oxide as photocatalyst in water decontamination: State of the art. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 39, n. 3, p. 219231, nov. 1997.
- QU, P.; ZHAO, J. C.; SHEN, T.; HIDAKA, H. TiO₂-assisted photodegradation of dyes: A study of two competitive primary processes in the degradation of RB in an aqueous TiO₂ colloidal solution. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Amsterdam, v. 129, n. 2-3, p. 257268, mar. 1998.
- RINCON, A. G.; PULGARIN, C. Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO₂ photo-assisted treatment of mixed E. Coli and Bacillus sp. and bacterial community present in wastewater. **Catalysis Today**, Amsterdam, v. 101, p. 331344, 2005.
- RONCONI, C. M.; RIBEIRO, C.; BULHOES, L. O.; PEREIRA, E. C. Insights for phase control in tio2 nanoparticles from polymeric precursors method. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, 2007. no prelo.
- SENNA, M. Iron Oxide Nanoparticles. In: SCHWARZ, J. A. **Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology**. [S. l.]: Marcel Dekker, 2004. p. 15251532.
- TAGO, T.; HATSUTA, T.; MIYAJIMA, K.; KISHIDA, M.; TASHIRO, S.; WAKABAYASHI, K. Novel synthesis of silica-coated ferrite nanoparticles prepared using water-in-oil microemulsion. **Journal of the American Ceramic Society**, Westerville, v. 85, n. 9, p. 21882194, 2002.
- TRENTLER, T. J.; DENLER, T. E.; BERTONE, J. F.; AGRAWAL, A.; COLVIN, V. L. Synthesis of TiO₂ nanocrystals by nonhydrolytic solution-based reactions. **Journal of the American Chemical Society**, Easton, v. 121, p. 16131614, 1999.
- TUNDISI, J. G. **Água no século XXI: Enfrentando a escassez**. [S. l.]: RiMa - IIE, 2003. 248 p.
- VAYSSIERES, L.; CHANEAC, C.; TRONC, E.; JOLIVET, J. P. Size tailoring of magnetite particles formed by aqueous precipitation: An example of thermodynamic stability of nanometric oxide particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 205, p. 205212, 1998.

Circular Técnica, 39

Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Rua XV de Novembro, 1542 - Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: 16 3374 2477
Fax: 16 3372 5958
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br
www.cnpdia.embrapa.br

1a. edição
1a. impressão 2007: tiragem 300

Comitê de Publicações

Presidente: Dr. Carlos Manoel Pedro Vaz
Membros: Dra. Débora Marcondes B. P. Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso

Membro Suplente: Dr. Paulo S. P. Herrmann Junior

Expediente

Rervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Tratamento das ilustrações: Valentim Monzane
Editoração eletrônica: Valentim Monzane