



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I- CAMPINA GRANDE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
AMBIENTAL
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL**

ANA PAULA DE SOUZA

**DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO
POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

**CAMPINA GRANDE
2024**

ANA PAULA DE SOUZA

**DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO
POR FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

Área de concentração: Tecnologia de tratamento de água e resíduos

Orientadora: Profa. Dra. Geralda Gilvania Cavalcante

Coorientadora: Profa. Dra. Neyliane Costa de Souza

**CAMPINA GRANDE
2024**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

S729d Souza, Ana Paula de.
Degradação do herbicida ácido 2,4 - diclorofenoxiacético por fotocatalise heterogênea [manuscrito] / Ana Paula de Souza. - 2024.
70 p. : il. colorido.

Digitado.
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia, 2024.
"Orientação : Profa. Dra. Geralda Gilvania Cavalcante, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT. "
"Coorientação: Profa. Dra. Neyliane Costa de Souza , Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - CCT. "

1. Agrotóxico. 2. Fitotoxicidade. 3. Aquáticos contaminados. 4. Ambientes aquáticos contaminados. I. Título
21. ed. CDD 541.39

ANA PAULA DE SOUZA

DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO POR
FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - PPGCTA, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia Ambiental.

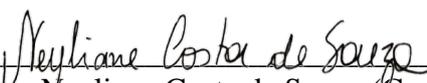
Área de concentração: Tecnologia de tratamento de água e resíduos

Aprovada em: 26/04/2024.

BANCA EXAMINADORA



Profa. Dra. Geralda Gilvânia Cavalcante (Orientadora)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dra. Neyliane Costa de Souza (Coorientadora)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dra. Elisângela Maria Rodrigues Rocha
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)



Prof. Dr. Fernando Fernandes Vieira
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Profa. Dra. Márcia Ramos Luiz
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)

Aos meus pais,
DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus senhor da vida, por todo cuidado, por me levar a caminhos que eu jamais sonhei ir e por renovar as minhas forças a cada dia.

Aos meus pais Maria Zélia e José Leandro, por todo apoio e esforço para que eu seguisse meus estudos, mesmo quando lhes faltavam condição financeira, não me faltou incentivo e amor. A minha filha Ana Mel, ao meu esposo Mozart e aos meus irmãos Elisângela e Beto.

A minha vó Severina e ao meu irmão Raminho (*in memoriam*), ambos eternizados em meu coração. A minhas tias Fátima e Faustina pelo suporte que me deram cuidando da minha filha para que eu pudesse ir assistir as aulas. A minha tia Rosineide (*in memoriam*), que foi muito presente em vários momentos da minha e por todo apoio que me deu, me acolhendo em sua casa para que eu pudesse continuar minha faculdade.

A minha orientadora, professora Gilvania, por quem tenho enorme admiração. Obrigada por compartilhar tanto, pela compreensão e gentileza que sempre me tratou, por toda paciência e por sempre me incentivar a continuar. Serei sempre grata a senhora.

A minha coorientadora, professora Neyliane, por toda colaboração nesse trabalho. Aos professores membros da banca pelas contribuições ao meu trabalho.

Agradeço a Isabel Martins por toda ajuda no início dos meus experimentos no laboratório. A Leandro Santos por sua ajuda e por todas as palavras de incentivo. Aos colegas de sala de aula e de laboratório por tornarem esta jornada mais leve.

Obrigada Aline e Ewellyn (técnicas do laboratório) por todo auxílio e disponibilidade. Por fim, agradeço a todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

“Peçam, e lhes será dado; busquem, e encontrarão; batam, e a porta lhes será aberta. Pois todo o que pede, recebe; o que busca, encontra; e àquele que bate, a porta será aberta”. (Mateus 7:7-8)

RESUMO

O ácido 2,4-Diclofenoxiacético (2,4-D) é um dos herbicidas mais utilizados no Brasil e no mundo devido ao seu baixo custo, forte solubilidade em água e eficácia no controle de ervas daninhas. A presença do 2,4-D em ambientes aquáticos causa danos à saúde humana e animal. Neste contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POAs) tem se mostrado como uma alternativa viável para remoção de tais contaminantes em águas. Assim, no presente estudo foi avaliado a degradação do 2,4-D através do processo da Fotocatálise heterogênea, utilizando o TiO_2 como semicondutor e radiação UV. O processo foi realizado em um reator de chincanas com capacidade de aproximadamente de 1 L. Além disso, a fitotoxicidade do 2,4-D foi estudada através de bioensaios com sementes de *Lactuca sativa*. A influência das variáveis pH, concentração do catalisador e tempo de reação foi analisada utilizando o planejamento experimental fatorial completo 2^3 . O melhor resultado foi obtido nas condições de pH 5, TiO_2 (0,5 g/L) durante 40 minutos de reação, resultando num percentual de degradação de 90,2 %. Os dados experimentais cinéticos mostraram que o experimento se ajustou melhor ao modelo de pseudo-primeira ordem. As sementes utilizadas nos bioensaios de fitotoxicidade se mostraram totalmente sensíveis as amostras pós-tratadas evidenciando a alta toxicidade do herbicida estudado.

Palavras-chave: agrotóxico; dióxido de titânio; degradação; fitotoxicidade.

ABSTRACT

2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is one of the most widely used herbicides in Brazil and worldwide due to its low cost, strong solubility in water and effectiveness in controlling weeds. The presence of 2,4-D in aquatic environments causes damage to human and animal health. In this context, Advanced Oxidative Processes (AOPs) have been shown to be a viable alternative for removing such contaminants from water. Thus, this study evaluated the degradation of 2,4-D through the process of heterogeneous photocatalysis, using TiO_2 as a semiconductor and UV radiation. The process was carried out in a chimney reactor with a capacity of approximately 1 litre. In addition, the phytotoxicity of 2,4-D was studied through bioassays with *Lactuca sativa* seeds. The influence of the variables pH, catalyst concentration and reaction time was analysed using the complete factorial experimental design²³. The best result was obtained under the conditions of pH 5, TiO_2 (0.5 g/L) for 40 minutes of reaction, resulting in a degradation percentage of 90.2 %. The experimental kinetic data showed that the experiment best fitted the pseudo-first order model. The seeds used in the phytotoxicity bioassays proved to be totally sensitive to the powder samples.

Keywords: pesticides; titanium dioxide; degradation; phytotoxicity.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1- Classificação toxicológica dos agrotóxicos de acordo com a ANVISA.....	18
Figura 2- Fórmula estrutural do herbicida 2,4-D.....	22
Figura 3- Rotas de exposição dos herbicidas no meio ambiente ao longo do ciclo hidrológico.....	23
Figura 4: Classificação dos Processos Oxidativos Avançados.....	27
Figura 5: Esquema de reações oxidativas e redutivas no elétron do fotocatalisador.....	29
Figura 6: Formas cristalinas do TiO ₂ : Anatase, Rutilo e Broquita	32
Figura 7: Esquema do reator fotocatalítico.....	37
Figura 8: Sistema Operacional.....	37
Figura 9: Pico de absorção máxima UV-visível para o 2,4-D.....	39
Figura 10: Curva de calibração do analito 2,4-D aplicado no estudo.....	40
Figura 11: Sementes de <i>Lactuca sativa</i> expostas ao efluente tratado (A) grupo controle (B	42
Figura 12: Medição do comprimento da radícula de <i>Lactuca sativa</i>	42
Figura 13: Diagrama de Pareto para as variáveis e suas interações.....	45
Figura 14: Valores preditivos <i>versus</i> valores observados para a degradação do 2,4-D.....	47
Figura 15: Superfície de resposta para a interação pH* Tempo de reação.....	48
Figura 16: Superfície de resposta para a interação Concentração de TiO ₂ * Tempo de reação.....	49
Figura 17: Superfície de resposta para a interação Concentração de TiO ₂ * pH.....	50
Figura 18: Degradação do 2,4-D nas condições de pH 9; TiO ₂ (0,5) g/L e 40 minutos de reação.....	51
Figura 19: Cinética de degradação do 2,4-D.....	52
Figura 20: a) sementes de <i>Lactuca sativa</i> após cinco dias de incubação (concentração de 0,98 mg/L) b) Germinação do grupo controle.....	53

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Os dez ingredientes ativos mais vendidos em 2022.....	17
Tabela 2: Classificação Potencial de Periculosidade Ambiental dos agrotóxicos.....	19
Tabela 3: Efeitos agudos e crônicos causados pelos agrotóxicos a saúde humana.....	20
Tabela 4: Agentes oxidantes comumente utilizados na Fotocatálise heterogênea e seus potenciais de oxidação.....	25
Tabela 5: Bandgap de alguns semicondutores.....	28
Tabela 6: Níveis estabelecidos no planejamento experimental.....	38
Tabela 7: Matriz do planejamento experimental 2^3	39
Tabela 8: Resposta do planejamento experimental para a degradação do 2.4-D.....	44
Tabela 9: Dados da Análise de variância para o planejamento experimental.....	46
Tabela 11: Valores das constantes cinéticas para o planejamento experimental.....	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2,4-D	Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BC	Banda de Condução
BV	Banda de Valência
CCT	Centro de Ciências e Tecnologias
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CR	Crescimento de raiz
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IARC	Agência Internacional de Pesquisa em Câncer
IG	Índice de germinação
INCA	Instituto Nacional de Câncer
LAPECA	Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais
MAPA	Ministério da Agricultura e Abastecimento
PH	Potencial hidrogeniônico
POAs	Processos Oxidativos Avançados
PPA	Potencial de Periculosidade Ambiental
PVC	Policloreto de Vinila
SG	Sementes germinadas
UEPB	Universidade Estadual de Paraíba
UV	Ultravioleta

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Sistemas de processos oxidativos avançados.....	26
Quadro 2: Vantagens e desvantagens dos testes de toxicidade com plantas comparados com os testes feitos com animais.....	34

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1	Agrotóxicos	16
3.2	Herbicidas	20
3.3	Ácido diclorofenoxiacético (2,4-D)	21
3.4	Processos Oxidativos Avançados	24
3.5	Fotocatálise Heterogênea	28
3.6	Dióxido de Titânio	31
3.7	Bioensaios de Fitotoxicidade	33
4	METODOLOGIA	36
4.1	Local de estudo	36
4.2	Reagentes	36
4.3	Sistema Operacional	36
4.4	Efluente sintético	38
4.5	Planejamento experimental	38
4.6	Absorbância espectral UV-Vis	39
4.7	Curva de calibração	40
4.8	Ensaio de degradação	40
4.9	Ensaio de Fitotoxicidade	41
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	Degradação do 2,4-D	44
5.2	Avaliação da fitotoxicidade do herbicida 2,4-D	52
6	CONCLUSÃO	55
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

O crescimento da população mundial tem provocado um aumento na busca por alimentos. Para suprir essa grande demanda, o setor da agricultura tem recorrido cada vez mais ao uso dos agrotóxicos como meio de controlar ervas daninhas e expandir a produção agrícola. O uso extensivo e contínuo de agrotóxicos provoca danos ao meio ambiente e a saúde humana e dos animais.

Agrotóxicos são produtos químicos utilizados para combater pragas e doenças na agricultura (Pereira *et al.*, 2022). Seu uso indiscriminado acarreta contaminação no solo e na água. A contaminação hídrica, pode afetar águas superficiais e subterrâneas a partir da lixiviação. Devido sua grande produção agrícola e ao uso de sementes modificadas, o Brasil se destaca como o maior consumidor de agrotóxicos do mundo (Rigotto, 2014; INCA, 2023).

O ácido 2,4-Diclofenoxiacético (2,4-D) é um herbicida utilizado para o controle de plantas daninhas em diversas culturas como milho, soja e arroz. O 2,4-D ocupa o terceiro lugar entre os herbicidas mais utilizados no mundo (Todd *et al.*, 2020), é o segundo princípio ativo mais vendido no Brasil de acordo com o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA, 2022).

A aplicação em grande volume do herbicida 2,4-D em campos agrícolas, causa contaminações no solo, nos alimentos e nos corpos hídricos (Jaafarzadeh; Ghanbari; Ahmadi, 2017). Devido ao tamanho e polaridade da sua molécula, a eficácia das técnicas convencionais de tratamento de água potável, como coagulação, sedimentação, filtração e desinfecção, é limitada na sua remoção (Ighalo *et al.*, 2023). Nos últimos anos vem se intensificando pesquisas em busca de formas de tratar e degradar estes contaminantes. Neste contexto os Processos Oxidativos Avançados (POAs) são uma das técnicas alternativas que vem sendo mais utilizadas devido a sua eficácia na degradação de compostos orgânicos recalcitrantes.

Os Processos Oxidativos Avançados são tecnologias que se baseiam na produção de agentes oxidantes chamados radicais hidroxilas ($\cdot\text{OH}$), estes radicais possuem alto poder oxidante e baixa seletividade reagindo com diversas moléculas, promovendo a degradação de vários compostos poluentes como pesticidas (Brilas 2021; Nascimento, 2020; Deng e Zhao 2015). Os POAs promovem a completa mineralização ou oxidação total do poluente, resultando em produtos inorgânicos, como CO_2 , H_2O e compostos inorgânicos inofensivos (Kumari; Kumar, 2023). Existem várias técnicas utilizadas para a geração do radical hidroxila como a

Fotólise, a Química de Fenton, a Fotocatálise e a Sonólise, além das tecnologias de oxidação eletroquímica (Araujo *et al.*, 2016).

Dentre os POAs, a fotocatálise heterogênea aparece como uma solução promissora no tratamento de águas residuais. É um processo que utiliza semicondutores e estes atuam como catalisadores, absorvem luz Ultravioleta (UV) e promovem a formação de radicais livres capazes de degradar os contaminantes. Neste processo, o dióxido de titânio (TiO_2) é um dos semicondutores mais utilizados respondendo por cerca de 25% das contribuições na área de fotocatalisadores (Liras *et al.*, 2019; Oliveira, *et al.*, 2023).

O presente trabalho tem como objetivo principal a degradação fotocatalítica do herbicida 2,4-D utilizando um reator fotocatalítico de chicanas, TiO_2 como catalisador e radiação UV artificial, como meio de tratamento para águas contaminadas com este poluente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

- Avaliar a degradação do herbicida 2,4- D (ácido diclorofenoxiacético), através de fotocatalise heterogênea, utilizando dióxido de titânio como fotocatalisador e radiação ultravioleta artificial.

2.2 Objetivos específicos

- Analisar a eficiência do reator fotocatalítico de chicanas na degradação do herbicida 2,4-D.
- Avaliar a influencia dos parâmetros: pH, concentração do catalisador e tempo de reação.
- Propor um modelo cinético para a degradação do 2,4-D por fotocatalise heterogênea.
- Investigar a fitotoxicidade do 2,4-D através de bioensaios com sementes de *Lactuca Sativa* (alface), pós-tratamento proposto.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Agrotóxicos

Agrotóxicos são definidos como qualquer substância ou mistura de substâncias químicas ou biológicas empregados com o objetivo de repelir, destruir ou controlar pragas ou regular o crescimento da planta (Nogueira *et al.*, 2020). Também são conhecidos como defensivos químicos, pesticidas, praguicidas, remédios de plantas e venenos (Junior *et al.*, 2017). O uso dos agrotóxicos teve sua expansão no início na década de 1950, nos Estados Unidos com a chegada da Revolução Verde, que trouxe mudanças na tradicional produção agrícola, inserindo novas tecnologias levando a modernização e mecanização agrícola. Tais tecnologias envolveram o uso extensivo de agrotóxicos para controlar doenças e aumentar a produtividade (Correia, 2021).

Os agrotóxicos podem ser classificados como inseticidas (controle de insetos), fungicidas (controle de fungos), herbicidas (controle de plantas invasoras), desfolhantes (controle de folhas indesejadas), fumigantes (controle de bactérias do solo), rodenticidas ou raticidas (controle de roedores/ ratos), nematicidas (controle de nematóides) e acaricidas (controle de ácaros) (Ribas; Matsumura, 2009). Conforme sua estrutura química, são subdivididos principalmente em organoclorados, piretróides, organofosforados, carbamatos e triazinas (Siede *et al.*, 2018).

O Brasil é um dos países de maior consumo de agrotóxicos no mundo, devido sua área agricultável, disponibilidade de culturas, boa localização geográfica e condições de clima (Pignati *et al.*, 2017). Segundo dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), o país chega a consumir cerca de 130 mil toneladas do produto por ano. Entre 2010 e 2020 houve um aumento de 78,3% na quantidade de agrotóxicos comercializados no Brasil (EMBRAPA, 2021).

De acordo com o Relatório de Comercialização de Agrotóxicos do IBAMA, a venda total de produtos formulados em 2022 foi de 800.652 toneladas de Ingredientes Ativos (I.A.), o que representa um aumento de aproximadamente 11% em relação ao ano de 2021, cujas vendas foram de 720.870 toneladas. Entre os dez ingredientes ativos mais comercializados no país, em toneladas, estão o Glifosato, o 2,4-D e a Atrazina, conforme mostra a tabela 1.

Tabela 1: Os 10 ingredientes ativos mais vendidos em 2022**Os 10 ingredientes ativos mais vendidos -2022**

Unidade de medida: tonelada de IA

Ingrediente Ativo	Vendas (ton. IA)	Ranking
Glifosato e seu sais	382.783,91	1º
2,4-D	101.887,18	2º
Atrazina	77.028,61	3º
Mancozebe	50.532,33	4º
Acefato	50.275,61	5º
Clorotalonil	49.460,91	6º
Dibrometo de diquat	33.640,26	7º
Glufosinato	18.400,27	8º
Clorpirifós	17.679,34	9º
Metomil	16.554,03	10º

Fonte: IBAMA / Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto n° 4.074/2002

No Brasil, os agrotóxicos são regulados pela Lei n.º 14.785/23, sancionada em 27 de dezembro de 2023, conforme estabelecido:

Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem, a rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e das embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, de produtos de controle ambiental, de seus produtos técnicos e afins; revoga as Leis n.ºs 7.802, de 11 de julho de 1989, e 9.974, de 6 de junho de 2000, e partes de anexos das Leis n.ºs 6.938, de 31 de agosto de 1981, e 9.782, de 26 de janeiro de 1999.

De acordo com a nova lei, permanece o sistema tripartite que congrega a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) no controle e registro de agrotóxicos (IBAMA, 2023). A ANVISA avalia o potencial de dano à saúde, o IBAMA avalia o potencial do produto causar algum

impacto negativo ao meio ambiente e o MAPA avalia a eficiência e o potencial de uso na agricultura. Caso não seja aprovado por qualquer uma das três instituições, o produto não pode ser registrado (BRASIL, 2019).

A avaliação toxicológica realizada pela ANVISA é dividida em categorias de acordo com o grau de toxicidade apresentado por cada ingrediente ativo conforme apresentado na figura 1.

Figura 1: Classificação toxicológica dos agrotóxicos de acordo com a ANVISA

	CATEGORIA 1 EXTREMAMENTE TÓXICO	CATEGORIA 2 ALTAMENTE TÓXICO	CATEGORIA 3 MODERADAMENTE TÓXICO	CATEGORIA 4 POUCO TÓXICO	CATEGORIA 5 IMPROVÁVEL DE CAUSAR DANO AGUDO	NÃO CLASSIFICADO NÃO CLASSIFICADO
PICTOGRAMA					Sem símbolo	Sem símbolo
PALAVRA DE ADVERTÊNCIA	PERIGO	PERIGO	PERIGO	CUIDADO	CUIDADO	Sem advertência
CLASSE DE PERIGO						
ORAL	Fatal se ingerido.	Fatal se ingerido.	Tóxico se ingerido.	Nocivo se ingerido.	Pode ser perigoso se ingerido.	-
DINÂMICA	Fatal em contato com a pele.	Fatal em contato com a pele.	Tóxico em contato com a pele.	Nocivo em contato com a pele.	Pode ser perigoso em contato com a pele.	-
INALATÓRIO	Fatal se inalado.	Fatal se inalado.	Tóxico se inalado.	Nocivo se inalado.	Pode ser perigoso se inalado.	-
COR DA FAIXA	Vermelho PMS Red 199 C	Vermelho PMS Red 199 C	Amarelo PMS Yellow C	Azul PMS Blue 293 C	Azul PMS Blue 293 C	Verde PMS Green 347 C

Fonte: Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2022.

Em 2019, a ANVISA publicou a reclassificação toxicológica dos agrotóxicos onde 1.942 produtos foram avaliados pela Agência, sendo que 1.924 foram reclassificados. De acordo com a reclassificação, 43 produtos foram enquadrados na categoria de produtos extremamente tóxicos, 79 na de altamente tóxicos, 136 na categoria de moderadamente tóxicos, 599 na de pouco tóxicos e outros 899 foram classificados como produtos improváveis de causar dano agudo. Outros 168 produtos, ainda, foram categorizados como “não classificados” (ANVISA, 2019).

A Avaliação do Potencial de Periculosidade Ambiental (PPA) realizada pelo IBAMA baseia-se em testes laboratoriais, de semi-campo e campo, envolvendo áreas multidisciplinares como: estatística, química, biologia, agronomia, pedologia, toxicologia, dentre outras e enquadra os agrotóxicos em classes conforme a tabela 2.

Tabela 2: Classificação Potencial de Periculosidade Ambiental dos agrotóxicos

Classe I	Altamente perigoso
Classe II	Muito perigoso
Classe III	Perigoso
Classe IV	Pouco perigoso

Fonte: Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, 2022.

Desde 2019, a aprovação de novos agrotóxicos no Brasil segue em ritmo acelerado. Dados do IBAMA revelam que 1.560 novos ingredientes ativos foram registrados entre janeiro de 2019 a fevereiro de 2021. De acordo com o relatório intitulado *Atlas dos pesticidas 2022*, apresentado em Berlin pela Fundação Heinrich Böll, em 2019 o Brasil passou a comercializar pelo menos 14 ingredientes ativos altamente perigosos e que tem a comercialização proibida pela União Europeia. Sendo que em 2021, o país bateu record com a liberação de 562 agrotóxicos. Em 2022 foram 652, sendo 43 princípios ativos inéditos.

Estes compostos apresentam diferentes rotas de degradação no meio ambiente (Prestes *et al.*, 2011). Dispersados nas lavouras, os agrotóxicos penetram no solo e com as chuvas são carregados até o lençol freático prejudicando a qualidade da água e dos seres vivos que delas dependem (Pereira *et al.*, 2022). Segundo Gilson *et al.* (2020), após a aplicação os agrotóxicos podem ser lixiviados, alcançando águas subterrâneas e superficiais, inclusive em localidades mais distantes. A contaminação das águas superficiais ocorre de maneira indireta quando os resíduos agroindustriais são lançados nos corpos d'água ou de maneira indireta através do uso de pesticidas durante o cultivo agrícola (Forgiarini *et al.*, 2023).

A contaminação por agrotóxicos pode ocorrer por três formas: a contaminação ocupacional que afeta trabalhadores rurais, agricultores e camponeses que entram em contato diariamente com tais produtos, a contaminação alimentar que se dá através da ingestão de alimentos contaminados e a contaminação ambiental através de “acidentes” na produção ou aplicação desses agrotóxicos (Rosa *et al.*, 2011). Segundo Oliveira *et al.* (2021) o risco de intoxicação também está relacionado ao contato com a pele durante o seu manuseio, sendo a maneira mais rápida de absorção pelos pulmões.

De acordo com o Instituto Nacional de Câncer (INCA), a exposição aos agrotóxicos pode causar uma série de doenças, dependendo do produto que foi utilizado, do tempo de

exposição e quantidade de produto absorvido pelo organismo. Os efeitos causados pelos agrotóxicos a saúde humana são divididos em agudos e crônicos conforme apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Efeitos agudos e crônicos causados pelos agrotóxicos a saúde humana

Efeitos agudos (Aparecem de forma imediata)	Efeitos crônicos (Aparecem após exposições repetidas a agrotóxicos por um período prolongado)
Através da pele - Irritação na pele, ardência, desidratação, alergias. Através da respiração -Ardência do nariz e boca, tosse, coriza, dor no peito, dificuldade de respirar Através da boca - Irritação da boca e garganta, dor de estômago, náuseas, vômitos, diarreia	Dificuldade para dormir, falta de memória aborto, impotência, depressão, problemas respiratórios graves, alteração do funcionamento do fígado e dos rins, anormalidade da produção de hormônios da tireoide, dos ovários e da próstata, incapacidade de gerar filhos, malformação e problemas no desenvolvimento intelectual e físico das crianças.

Fonte: Instituto Nacional de Câncer, 2023.

3.2 Herbicidas

Os herbicidas são agrotóxicos que agem em tecidos específicos, se ligando e inibindo funções vitais da planta, ou interferindo na fotossíntese. Além disso, podem ser comumente classificados de acordo com aspectos relacionados ao mecanismo de ação, seletividade, época de ação e translocação (Correia, 2021). São amplamente utilizados em campos agrícolas para controlar o crescimento de ervas daninhas em todo o mundo (Islam *et al.*, 2017). Os herbicidas atuam em rotas metabólicas presentes nas plantas. A maioria dos herbicidas atua inibindo proteínas presentes nos cloroplastos dos vegetais sensíveis, entretanto, alguns herbicidas atuam também fora dos cloroplastos (Vidal *et al.*, 2014).

Os herbicidas representam quase 48% do uso total de pesticidas em todo o mundo (Laborde; Larramendy; Solonesky, 2020; Magnoli *et al.*, 2020). São divididos em seletivos e

não seletivos. Herbicidas seletivos são aqueles que dentro de determinadas condições, são mais tolerados por uma espécie de plantas do que por outras. Herbicidas não seletivos atuam sobre todas as espécies de plantas (Mendes, 2023). Os herbicidas podem ser classificados também como sistêmicos ou de contato. Os herbicidas sistêmicos precisam ser absorvidos e translocados nas plantas, já os herbicidas de contato atuam pelo contato com as plantas não havendo necessidade de translocação para dentro delas (Karan, 2007).

O solo é considerado como um dos reservatórios finais dos herbicidas. Através solo os resíduos podem ser liberados para a atmosfera, lençol freático e organismos vivos (Vieira *et al.*, 1999). De acordo com Li, et al (2024), “Os herbicidas migram de diferentes maneiras através do solo, sedimentos e água e eventualmente entram nos ecossistemas aquáticos através de escoamento superficial e processos de lixiviação, contaminando águas superficiais e subterrâneas”.

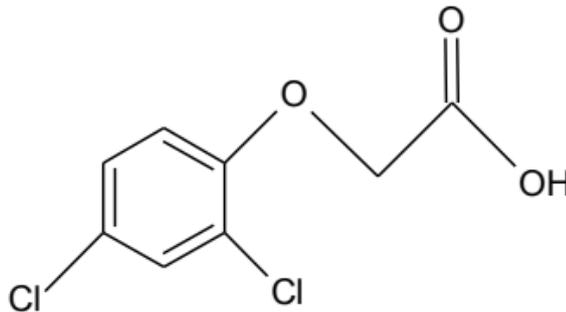
3.3 Ácido diclorofenoxiacético (2,4-D)

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), é um composto sistêmico, indicado em pré e pós emergência das plantas infestantes nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagem, soja, sorgo e trigo (Udich *et al.*, 2020). É um dos agrotóxicos mais antigos do mundo, sendo este o primeiro composto orgânico sintetizado pela indústria a ser utilizado como herbicida seletivo. Foi utilizado numa mistura com o 2,4,5-T (ácido triclorofenoxiacético) para formar o “agente laranja”, produto utilizado como desfolhante durante a guerra do Vietnã (Oliveira, *et al.*, 2011).

A figura 2 apresenta a fórmula estrutural do 2,4-D. sua fórmula molecular é $C_8H_6Cl_2O_3$, e massa molecular 221,0 g/mol). É considerado um ácido orgânico forte ($pK_a = 2,6$). Seu tempo de meia vida no solo é de 7 a 14 dias e na água é de 2 a 4 semanas e possui uma solubilidade de 45 g/L em água (Amarante Junior *et al.*, 2002). O 2,4-diclorofenol (2,4-DF), é o principal metabolito da degradação do ácido 2,4-D. É pouco solúvel em água, mas altamente solúvel em álcoois, apresenta-se sólido a temperatura ambiente e possui odor característico (Resende, 2011). Este composto apresenta alta toxicidade, difícil degradação e pertence à classe dos clorofenóis (Campos; Vieira, 2002).

O 2,4-D puro pode ser encontrado como flocos, pó, pó cristalino e sólido. É de cor branca a castanho claro e pode ser inodoro ou ter aroma fenólico. Seus sais e ésteres são os mais conhecidos agentes químicos utilizados como herbicida desta classe dos fenóxidos (Vieira *et al.*, 1999). Atualmente estão disponíveis no mercado mais de 600 produtos comerciais contendo 2,4-D como produto químico puro, sozinho ou em mistura com outros princípios ativos (Laborde; Larramendy; Solonesky, 2020). O 2,4-D é um dos herbicidas mais utilizados no mundo, isso se deve ao seu baixo custo, eficácia em baixas dosagens, forte solubilidade em água e estabilidade ambiental (Punysamudram *et al.*, 2023).

Figura 2: Fórmula estrutural do herbicida 2,4-D



Fonte: Silva, 2020

O 2,4-D é considerado pela ANVISA (2019) como Categoria I, ou seja, extremamente tóxico, cor de faixa vermelha. Em 2019, ocorreram mudanças nas resoluções da ANVISA relacionadas com a regulação dos agrotóxicos. As alterações realizadas incluem rotulagem, avaliação de risco dietético, classificação toxicológica e critérios para autorização ou cancelamento de registro (Sarpa; Friedrich, 2022). O 2,4-D após ser reavaliado pela ANVISA, recebeu aval para ser mantido no mercado brasileiro. A agência avaliou dados sobre resíduos do agrotóxico em alimentos e na água e concluiu que o risco para a população não é grave, mas definiu algumas restrições na sua forma de aplicação, entre essas, a definição de um limite de exposição para o trabalhador rural (ANVISA, 2019).

O 2,4-D pertence ao grupo de herbicidas conhecidos como reguladores de crescimento, auxinas sintéticas ou herbicidas hormonais, afetam o crescimento das plantas de maneira

similar à auxina natural das plantas. Baixas concentrações deste herbicida estimula a RNA polimerase causando um aumento anormal na síntese de auxinas e giberilinas, as quais promoverão divisão e alongamento celular acelerado e desordenado. (Oliveira *et al.*, 2011).

De acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o limite máximo de 2,4-D em água doce no Brasil é de 4,0 µg/L, em água salina o limite é 30 µg/L, já para a água salobra o limite é 10 µg/L, estabelecido pela resolução 357/2005 (CONAMA, 2005). A concentração máxima deste herbicida permitida pela Organização Mundial da Saúde (OMS) é de 30 µg/L (Natarajan *et al.*, 2021). A dose letal oral (DL₅₀) em coelhos é de 370 mg/kg e por via derme em camundongos é de 1400 mg/kg (Vieira *et al.*, 1999).

O 2,4-D é considerado um potencial poluente das águas superficiais e subterrâneas. (Barzoki *et al.*, 2023). Devido à absorção limitada do solo e à solubilidade relativamente alta em água, o 2,4-D frequentemente contamina o abastecimento de água quando entra em lagos, rios ou córregos e na drenagem de terras usadas para agricultura (Muhammad *et al.*, 2023). Este contaminante é capaz de se mover das terras agrícolas onde é aplicado e chega às águas subterrâneas através de infiltração e às águas superficiais através do escoamento superficial após a precipitação (Ighalo *et al.*, 2023). Conforme mostra a figura 3.

Figura 3: Rotas de exposição dos herbicidas no meio ambiente ao longo do ciclo hidrológico.



Fonte: Adaptado, Ighalo et al., (2023).

Alguns estudos relacionam o 2,4-D a problemas de saúde em humanos e animais. A Agência Internacional de Investigação do Câncer (IARC) classificou o 2,4-D como possivelmente carcinogênico para humanos (IARC, 2019). De acordo com Vieira et al (1999), o 2,4-D é cancerígeno, causa danos ao fígado e ao coração, ataca o sistema nervoso e provoca convulsões. Costa, Mello e Friedrich (2017), relataram possível associação entre ingredientes ativos como 2,4-D e o desenvolvimento de linfomas não-Hodgkin.

Um estudo realizado por Li et al (2017), concluiu que a exposição ao 2,4-D causou alterações na atividade de natação e malformações nas espécies de anfíbios por eles estudadas. Friedrich (2014) destaca que “o 2,4-D é capaz de atravessar a barreira transplacentária, podendo assim, chegar ao embrião ou ao feto e, nestes, causar danos irreversíveis como alteração do desenvolvimento normal do indivíduo ou abortos e partos prematuros”.

3.4 Processos Oxidativos Avançados

O primeiro trabalho utilizando oxidantes fortes foi realizado em 1886 por De Meritens, utilizando ozônio como desinfetante. Entretanto, somente em 1973 foi utilizada a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”, durante o primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes, em um trabalho que utilizou a combinação entre Ozônio e radiação ultravioleta para oxidar complexos de cianeto (Teixeira; Jardim 2004). Desde a década de 1980, diferentes tecnologias de POAs têm sido estudadas e aplicadas a diferentes áreas, como águas residuais (Babuponnusami *et al.*, 2023).

Os Processos Oxidativos Avançados surgiram da demanda por tecnologias alternativas que apresentem maior eficiência no tratamento de efluentes a um custo operacional, relativamente, baixo (Nascimento *et al.*, 2017). Desta forma, os POAs se destacam no tratamento de águas residuais porque degradam efetivamente compostos orgânicos recalcitrantes que geralmente são resistentes aos métodos convencionais de tratamento biológico (Zheng et al.,2023).

A primeira etapa do processo de oxidação é a produção de oxidantes fortes e a segunda etapa é a reação desses oxidantes com contaminantes orgânicos presentes nas águas residuais (Mukherjee *et al.*, 2023). Os POAs são métodos que utilizam radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), devido ao fato deste radical possuir elevado potencial de oxidação, degradam os substratos produzindo

compostos químicos inertes como sais, dióxido de carbono e água. (Ferreira *et al.*, 2018; Silva *et al.*, 2017).

Os radicais hidroxila, gerados durante o Processo de Oxidação Avançado, possuem maior capacidade de oxidação e, portanto, reagem mais rapidamente com base no mecanismo de transferência de elétrons (Shanmugavel *et al.*, 2023). O radical hidroxila é a segunda espécie oxidante mais forte, com um potencial de oxidação de 2,8 V, conforme mostra a tabela 4. Esses radicais podem ser gerados através de oxidantes fortes, como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV) (Jardim; Teixeira, 2004).

Além dos radicais hidroxila, outras espécies reativas, como radicais superóxido, e radicais sulfato também podem ser produzidas durante os POAs, embora com potencial redox inferior ao do radical hidroxila, esses radicais também podem degradar alguns contaminantes recalcitrantes (Wang; Wang, 2020).

Tabela 4: Agentes oxidantes comumente utilizados na fotocatalise heterogênea e seus potenciais de oxidação

Agente oxidante	Potencial redox (V)
Fluor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Adaptado, Jardim; Teixeira, 2004.

O radical hidroxila é um oxidante não seletivo que pode degradar quase todos os compostos contaminantes e reagir de 10⁶ a 10¹² vezes mais rápido do que oxidantes alternativos como o O₃ (Nascimento *et al.*, 2017). O •OH ataca moléculas orgânicas através de três meios

possíveis: (i) desidrogenação de um átomo de hidrogênio para formar H₂O, (ii) hidroxilação de uma ligação não saturada e (iii) reação redox (Buthiyappan *et al.*, 2016).

Os POAs são divididos em sistema homogêneo e sistema heterogêneo, onde os radicais hidroxila são gerados com ou sem irradiação ultravioleta, conforme apresentados no quadro 1. Os sistemas homogêneos caracterizam-se por ocorrerem em uma fase única, utilizando Ozônio, peróxido de hidrogênio e Fenton como geradores de radicais hidroxila (Da Conceição Albuquerque *et al.*, 2020). Já os sistemas heterogêneos utilizam catalisadores semicondutores, que aumentam a velocidade das reações de degradação para se atingir o equilíbrio químico sem sofrerem alteração química (Teixeira; Jardim 2004).

Quadro 1: Sistemas de processos oxidativos avançados

Sistemas homogêneos	Com irradiação H ₂ O ₂ /UV Foto-Fenton O ₃ /UV
	Sem irradiação H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ O ₃ /H ₂ O ₂ Cavitação
Sistemas heterogêneos	Com irradiação TiO ₂ /O ₃ /UV TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV TiO ₂ /UV
	Sem irradiação
	ELETRO-FENTON ELETROQUÍMICO

Fonte: Adaptado de Nascimento et al. 2017.

De acordo com Ameta (2018), entre as vantagens apresentadas pelos POAs estão:

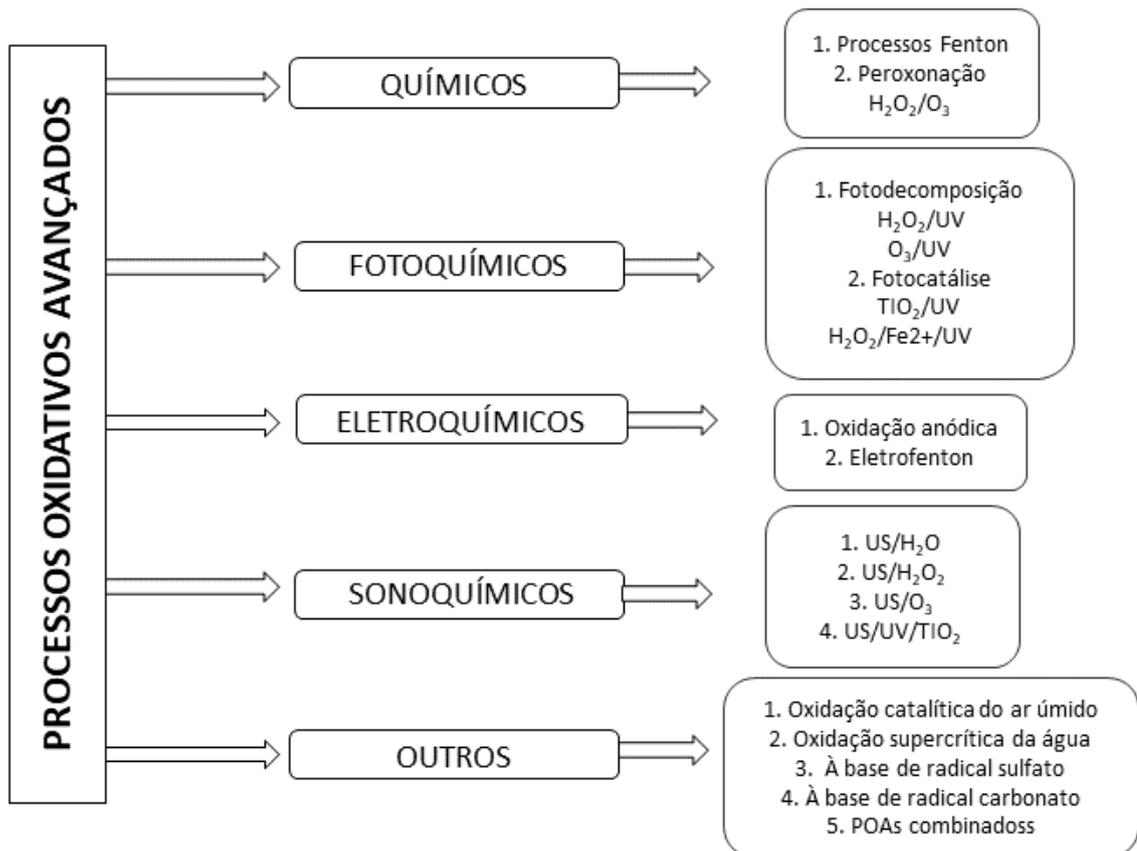
- A alta taxa de reação;
- Potencial para reduzir a toxicidade e mineralizar totalmente os contaminantes orgânicos;
- Não acumulam resíduos;
- Não produzem lodo.

Já as desvantagens estão descritas conforme destaca Nascimento et al (2017):

- Em alguns casos, os subprodutos formados na reação são tão tóxicos quanto seus precursores;
- Os custos podem ser elevados quando comparados aos processos biológicos;
- Necessita de mão de obra especializada.

De acordo com Oturan e Aaron (2014), os POAs são classificados com base na oxidação, que pode ocorrer através de processo químico, fotoquímico, eletroquímico, sonoquímico e outros conforme apresentados na figura 4.

Figura 4: Classificação dos Processos Oxidativos Avançados



Fonte: Adaptado, Kumari; Kumar, 2023.

3.5 Fotocatálise Heterogênea

Dentre os POAs, a fotocatalise heterogênea destaca-se como uma técnica promissora para a descontaminação e desinfecção de águas nas últimas décadas (He; Cheng; Lo, 2021). Teve seu início nos anos 70, com um trabalho de Fujishima e Honda que descreveu a oxidação da água em suspensão de TiO_2 irradiado em uma célula fotoeletroquímica, gerando hidrogênio e oxigênio. Em 1983, Pruden e Ollis estudaram a degradação de clorofórmio e de tricloroetileno em íons inorgânicos durante irradiação em suspensão de TiO_2 (Nogueira; Jardim, 1998).

A fotocatalise heterogenea é um processo que consiste na ativação de um semicondutor inorgânico que ativado por radiação ultravioleta artificial ou solar, inicia uma série de reações redox que geram espécies oxidantes, principalmente o radical hidroxila (Guz, Tibutius; Pessôa, 2023; Silva, 2016). Para que seja possível a utilização da radiação solar, é necessário a ampliação do espectro de absorção de luz pelo catalisador na região do visível (Oliveira; Fabris; Pereira, 2013). A presença de catalisador aumenta a taxa de reação e, assim, é alcançada uma melhor eficiência de degradação (Kumari; Kumar, 2023).

Um semicondutor é caracterizado por bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC) sendo a região entre elas chamada de bandgap (Nogueira; Jardim, 1998). A banda de valência é a região de energia mais baixa onde os elétrons não possuem movimento livre, e a banda de condução é a região de energia mais alta onde os elétrons são livres para se moverem através do cristal. A energia de bandgap é a energia mínima necessária para excitar o elétron e promovê-lo de uma banda de valência (BV) para a banda de condução (Nascimento, *et al.*, 2017). A tabela 5 apresenta o potencial de bandgap de alguns semicondutores.

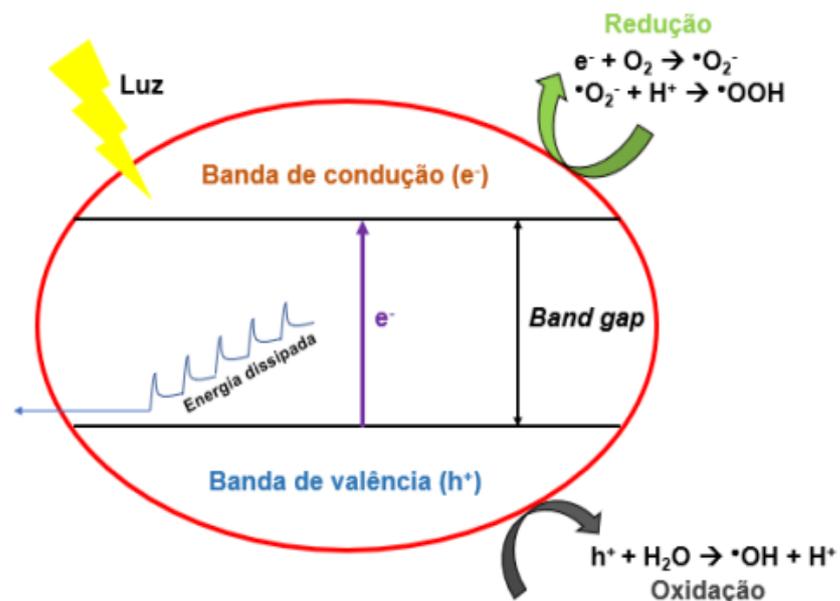
Tabela 5: Bandgap de alguns semicondutores

Semicondutores	Bandgap (eV)
CdS	2.40
WO ₃	2.50-2.80
ZnSe	2.70
TiO ₂	3.02-3.2
ZnO	3.2
ZnS	3.7
MnO	3.6

Fonte: Adaptado, Ameta, *et al.*, (2017).

Desta forma, a fotocatalise heterogênea envolve uma cadeia de reações oxidativas e redutivas que ocorrem na superfície do catalisador (Ahmed; Heider, 2018). Quando um fotocatalisador é irradiado com uma luz de comprimento de onda adequado, um elétron é excitado para a banda de condução (Figura 5), deixando para trás um buraco positivo na banda de valência (Ameta *et al.*, 2017). O elétron na banda de condução e o buraco na banda de valência reagem com a água na superfície do semiconductor e formam as espécies oxidantes como o radical hidroxila (Medeiros *et al.*, 2022). Além dos radicais hidroxila, outras espécies reativas, como radicais superóxido, e radicais sulfato também podem ser produzidas, embora com potencial redox inferior ao do radical hidroxila, esses radicais também podem degradar alguns contaminantes recalcitrantes (Wang; Wang, 2022).

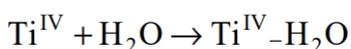
Figura 5: Esquema de reações oxidativas e redutivas no elétron do fotocatalisador.



Fonte: Medeiros et al., (2020).

De acordo com Zioli, (1998), o mecanismo geral para fotocatalise heterogênea utilizando TiO₂ como fotocatalisador segue as etapas descritas pelas equações (1-11).

Adsorção na partícula do catalisador usando o TiO₂



Eq. (1)



Onde R_1 é um substrato

Excitação do semicondutor



Manutenção das cargas



Recombinação das cargas



Onde: h^+ = lacuna fotogerada; e^- = elétron fotogerado; BV = banda de valência do semicondutor; BC = banda de condução do semicondutor; O_L^{2-} = oxigênio do retículo do TiO_2 .

A fotocatalise é usada para a eliminação de vários poluentes como por exemplo, alcanos, alcenos, fenóis, aromáticos e pesticidas (Ameta *et al.*, 2017). É uma tecnologia que apresenta vantagens como baixo consumo de energia, ausência de poluição e condições moderadas de reações (Chen *et al.*, 2017). A fotocatalise é considerada um processo promissor frequentemente utilizado na degradação de poluentes orgânicos devido à sua alta eficiência,

simplicidade, boa reprodutibilidade e fácil manuseio (Ali *et al.*, 2017). Alguns fatores afetam a eficiência da fotocatalise dentre eles, a concentração inicial de contaminantes, o fluxo de fótons, a presença ou ausência de oxigênio, a concentração de catalisador, pH e temperatura (Scherer Filho, 2019).

De acordo com Nascimento *et al.* (2017), alguns aspectos alteram a atividade catalítica do semicondutor como hidroxilação, área superficial, estado de hidratação da superfície, superfície cristalina, carga da superfície causada pelo excesso de cátions e/ou ânions e a presença de dopantes ou impurezas. Os óxidos metálicos como Dióxido de titânio (TiO_2), Óxido de zinco (ZnO), Óxido de ferro (Fe_2O_3), Sulfeto de zinco (ZnS), Sulfeto de cádmio CdS , óxido de tungstênio (WO_3) estão entre os semicondutores mais usados nos sistemas fotocatalíticos (Raizada *et al.*, 2022). Entretanto o ZnO é instável em meio aquoso, o CdS , o ZnS e Fe_2O_3 sofrem corrosão fotoanódica, enquanto o WO_3 é menos fotoativo. Dentre eles, o TiO_2 é o semicondutor mais utilizado (Singh *et al.*, 2018).

3.6 Dióxido de titânio

O Dióxido de titânio é um dos semicondutores mais promissores da atualidade, tem sido amplamente utilizado como fotocatalisador heterogêneo, por apresentar vantagens como sendo quimicamente estável, operável em condições ambientais, apresentar baixo custo, disponibilidade comercialmente e não toxicidade. Além disso, a morfologia do TiO_2 permite fácil transferência de elétrons e estabiliza a separação de cargas (Ni *et al.*, 2017; Buthiyappan *et al.*, 2016; Mezenner; Hamadi, 2012).

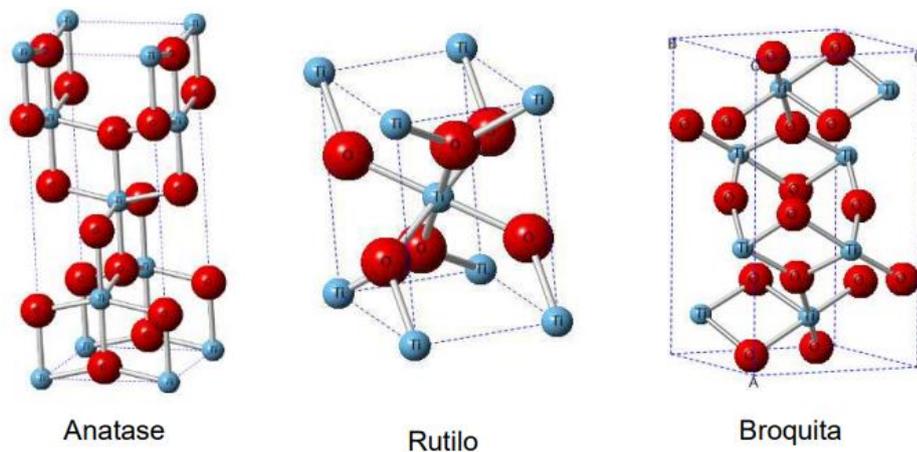
De acordo Yang *et al.* (2021), mais de quatro milhões de toneladas de TiO_2 são produzidas e utilizadas anualmente como pigmentos na fabricação de tintas, tintas de impressão, plásticos, papel, alimentos e cosméticos. Cerca de 88% da produção mundial de titânio é obtida da Ilmenita, mineral de titânio de ocorrência mais comum, enquanto que o restante vem do Rutilo, mineral com maior teor, porém mais escasso (Filho; Neto, 2014).

O Dióxido de titânio apresenta três formas cristalinas diferentes: Anatase, Rutilo e Broquita (Bento, 2023). As três estruturas cristalinas do TiO_2 são compostas por octaedros de TiO_6 distorcidos. Cada octaedro representa uma unidade TiO_6 , onde cada Ti^{4+} está no centro da

unidade e coordena seis íons O_2 . A maneira pela qual os octaedros se organizam para formar uma cadeia baseada em TiO_6 é diferente e característica de cada polimorfo (Bonatto, 2018).

As formas anatase e rutilo apresentam estrutura tetragonal enquanto que a forma broquita é ortorrômbica (Padmanabhan; John, 2020). A fase mais estável termodinamicamente é o rutilo, enquanto anatase e brookite são fases metaestáveis que se transformam em rutilo em altas temperaturas (Ma et al., 2014). As estruturas cristalinas do TiO_2 estão representadas na figura 6.

Figura 6: Formas cristalinas do TiO_2 : Anatase, Rutilo e Broquita



Fonte: Borges, 2015.

De acordo com Buffon *et al* (2023), a anatase e o rutilo são as duas fases fotocatalíticas do dióxido de titânio, apresentando bandgap em torno de 3,2 eV (anatase) e em torno de 3,0 eV (rutilo). Apesar da anatase apresentar maior bandgap que o rutilo, seu desempenho fotocatalítico é considerado superior (Hanaor; Sorrell, 2011), isto se deve ao fato que a anatase apresenta uma maior área de superfície por unidade de volume e maior densidade de agrupamento (grupos agrupados isoladamente) em relação as outras fases, o que pode servir como um tipo de “armadilha” para os elétrons excitados, aumentando então sua aplicação como um bom acceptor de elétrons (Pereira, 2014). A fase broquita é de difícil síntese, aparecendo, em geral, junto às fases rutilo e anatase. (Bento; Ferrus Filho; Pillis, 2017).

Um fator de grande importância na capacidade fotocatalítica do TiO_2 é a sua elevada área superficial, a mesma propriedade que contribui com suas propriedades óticas, visto que, uma área de superfície elevada leva a uma maior densidade de estados localizados, que envolvem elétrons com energias entre a banda de condução e a banda de valência (Hanaor; Sorrell, 2011).

Devido ao seu amplo bandgap (3,2 eV), o TiO_2 absorve a luz apenas no ultravioleta de alta energia (<387 nm), sendo relativamente inferior ao comprimento de onda da luz solar pois a luz UV representa uma pequena porção (5%) do espectro solar, limitando a aplicação do TiO_2 na atividade fotocatalítica (Xu *et al.*, 2023; Santos, 2021; Heng *et al.*, 2022). Além disso, a pequena área superficial do TiO_2 e a alta recombinação de portadores de carga fotogerados em sua superfície limitam sua aplicabilidade como fotocatalisador (Natarajan *et al.*, 2021).

Neste sentido, estratégias vem sendo utilizadas a fim de tornar o TiO_2 ativo sob luz visível, dentre as quais destacam-se a dopagem do catalisador, formação de heterojunções e modificações na sua superfície (Bento, 2023). Essas estratégias visam aumentar a eficiência da luz absorvida pelo material diminuindo a bandgap e incluindo níveis extras de energia entre as bandas (Bernardes, 2023).

3.7 Bioensaios de Fitotoxicidade

A fitotoxicidade é descrita como a intoxicação de plantas vivas, pela absorção de substâncias tóxicas presentes no ambiente de crescimento e pelo acúmulo das mesmas no tecido do vegetal (Araújo *et al.*, 2005). Deste modo, o teste de fitotoxicidade é um critério para avaliar os níveis de toxidez antes de o resíduo ser reutilizado para diversos fins, evitando, de certa maneira, acidentes ambientais indesejáveis que possam vir a ocorrer (Gryczak *et al.*, 2018).

Bioensaios envolvendo plantas superiores têm sido amplamente utilizados em estudos de monitoramento ambiental nos últimos anos (Lutterbeck *et al.*, 2015). O bioensaio de germinação e crescimento radicular envolve a exposição de sementes de uma planta a um agente potencialmente tóxico, estabelecendo posteriormente o número de sementes germinadas, bem como a extensão do alongamento da raiz (Palmiere *et al.*, 2014).

Os parâmetros de análise dos bioensaios são: o crescimento da radícula e do hipocótilo, indicando a capacidade da plântula de se estabelecer e se desenvolver, o que influencia

diretamente na germinação (Rocha, 2017). Os estágios iniciais de desenvolvimento como a germinação das sementes e a raiz das mudas, são etapas importantes no ciclo de desenvolvimento da planta, sendo também a fase mais sensível ao estresse ambiental. Neste sentido, estudar a inibição de plantas expostas a contaminantes nesta fase é a melhor forma de compreender os mecanismos tóxicos dos contaminantes ambientais às plantas (Guerra, 2009; Liu *et al.*, 2012).

A realização de testes de toxicidade com plantas oferece muitas vantagens comparado com os testes feitos com os animais. Podem ser aplicados em vários ambientes e o custo de manutenção é mínimo (Wang; Freemark, 1994). O quadro 2 apresenta as principais vantagens e desvantagens relacionadas aos testes de toxicidade com plantas.

Quadro 2: Vantagens e desvantagens dos testes de toxicidade com plantas comparados com os testes feitos com animais.

Vantagens	
1. Versatilidade	Pode ser aplicado em vários ambientes: ar, água, lixiviados, solo e sedimentos.
2. Parâmetros para detecção do ponto final	Biomassa e indicadores como taxa de crescimento, altura, teor de clorofila.
3. Produção de oxigênio	Aeração de amostras líquidas não é necessária.
4. Cor ou turbidez	Filtração das amostras não é obrigatória,
5. Espécimes para teste	As sementes podem ser compradas em grandes quantidades.
6. Custo de manutenção	Mínimo
7. Luz	A germinação das sementes pode ser realizada tanto na presença como na ausência de luz.
8. Controle de água	Nenhum nutriente precisa ser agregado a solução.
9. Toxicidade	Especialmente útil para substâncias fitotóxicas.
10. Aplicabilidade do teste	Laboratórios, estufas e em biomonitoramento <i>in situ</i> .
Desvantagens	
1. Banco de dados	Pequena em comparação com os testes feitos com animais.
2. Exposição aos agentes tóxicos	Pode ser necessário um longo tempo de exposição.

3. Efeitos tóxicos	Podem ser inibitórios ou estimulatórios dependendo da concentração.
4. Fatores relativos ao solo	O solo possui efeitos importantes na planta e nos agentes tóxicos.

Fonte: Adaptado, Wang; Freemark, 1994.

Diferentes tipos de organismos são utilizados como bioindicadores, entre eles, os vegetais que por serem receptores biológicos direto de poluentes, constituem um importante material para o biomonitoramento de possíveis contaminantes ambientais (Souza, 2019). As espécies de plantas mais recomendadas como bioindicadores são: pepino (*Cucumis sativus*), alface (*Lactuca sativa L.*), rabanete (*Raphanus spp L.*), trevo vermelho (*Trifolium pratense L.*) e trigo (*Triticum aestivum*) (Priac; Badot; Crini, 2017).

Os bioensaios de fitotoxicidade com sementes de *Lactuca sativa* apresentam diversas vantagens, tais como ser de fácil implementação, rápida, confiável, baratos, além de não requerer a utilização de grandes equipamentos (Charles et al., 2011). Além disso, a *Lactuca sativa* é um bioindicador que não necessita de uma quantidade relativamente grande de amostras (Da Silva; Lima; Nunez, 2020). Destaca-se ainda que ensaios com sementes de alface podem ser utilizados para amostras com alguma substância ou mistura complexa líquidas ou de sólidos solubilizados em solução aquosa (Gryczak et al., 2018).

4 METODOLOGIA

4.1 Local de estudo

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental do Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), situada na cidade de Campina Grande/PB.

4.2 Reagentes utilizados

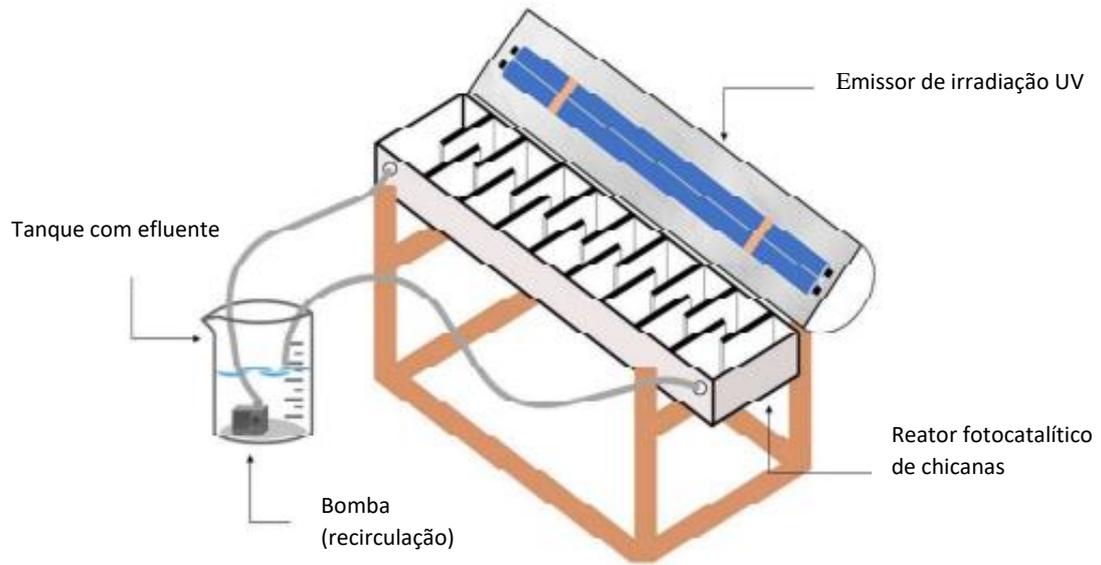
- 2,4 D (Ácido diclorofenoxiacético) (U 46 BR- Sumitomo Chemical)
- Dióxido de titânio (VETEC) – (Grau de Pureza Analítica)
- Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1M
- Solução de hidróxido de sódio (NAOH) 0,1M.

4.3 Sistema Operacional

Foi utilizado um reator em formato retangular de alumínio com capacidade de aproximadamente 1L, contendo no seu interior chicanas de 1,6 cm de altura, acoplado a uma tampa de Policloreto de Vinila (PVC) com 1 lâmpada de 95W, de 53,5 cm de comprimento (Figura 7). A lâmpada possui comprimento de onda máximo de 254 nm e fica a uma distância de 3,5 cm da solução a ser degradada. Um béquer com capacidade de 2000 mL foi utilizado para alimentar o reator (Figura 8). Acoplado ao béquer, uma bomba SP-500 (JAD, CHINA), submersa, 5cm x 4,3cm (Comprimento x altura), com a finalidade de promover a recirculação do efluente sintético. (Santos, 2022).

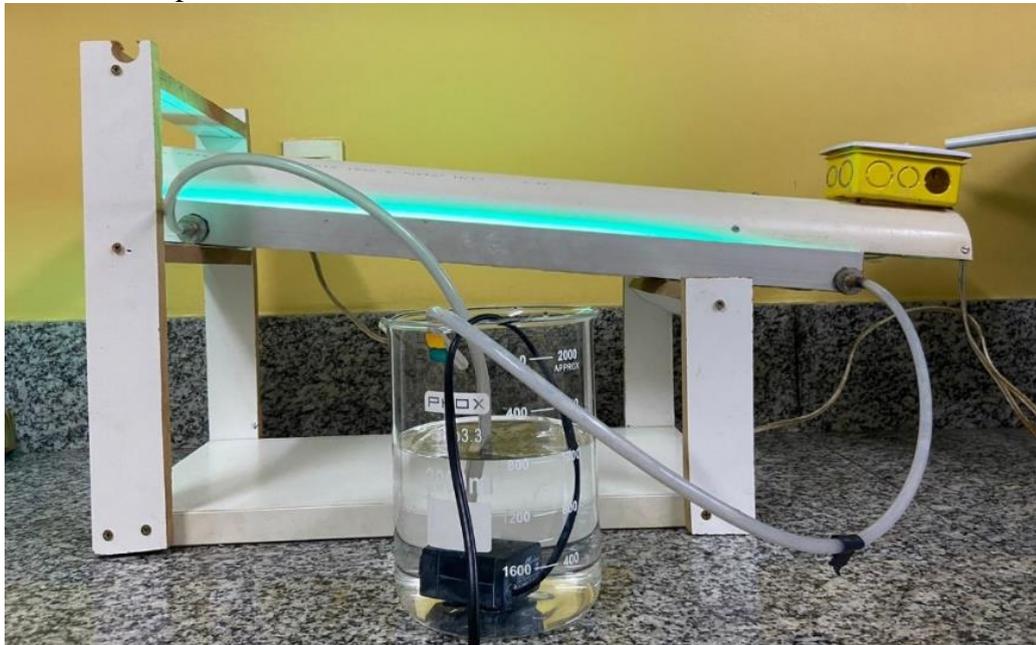
Antes de cada ensaio, uma limpeza com água destilada era realizada no reator, com o intuito de evitar interferências nos resultados. A lâmpada UV permanecia ligada por 10 minutos antes do início dos experimentos para estabilidade da irradiação.

Figura 7: Esquema do reator fotocatalítico



Fonte: Santos, 2022.

Figura 8: Sistema operacional



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

4.4 Efluente sintético

Uma formulação comercial do 2,4-D na concentração de 670 g/L foi utilizada para preparar a solução estoque na concentração de 500 mg/L, através da diluição de determinada quantidade da formulação comercial em água destilada. A partir da solução estoque foi feito o efluente sintético na concentração de 10 mg/L.

4.5 Planejamento experimental

Adotou-se a técnica do planejamento experimental do tipo fatorial completo 2^3 conforme tabela 6, para avaliar a influência das variáveis: Potencial hidrogeniônico (pH), concentração do catalisador e o tempo de reação. Dessa forma, utilizou-se dois níveis, sendo um valor mínimo (-1) e um valor máximo (+1) e um ponto central (com ensaio realizado em triplicata), com o intuito de diminuir os erros dos experimentos. O planejamento resultou em 8 ensaios mais 3 repetições no ponto central, obtendo um total de 11 ensaios, conforme descrito na tabela 7.

Tabela 6: Níveis estabelecidos no planejamento experimental

Variáveis	Nível -1	Nível 0	Nível +1
Tempo (min)	40 min	60 min	80 min
pH	5,0	7,0	9,0
TiO ₂ (g/L)	0,1 g/L	0,3 g/L	0,5 g/L

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

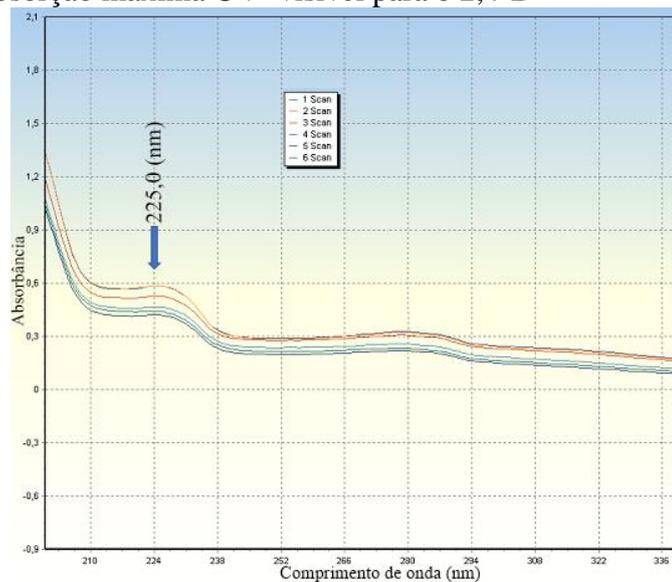
Tabela 7: Matriz do planejamento experimental 2^3

<i>Número de Ensaios</i>	<i>TiO₂</i>	<i>pH</i>	<i>Tempo de reação</i>
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

4.6 Absorbância espectral UV-VIs

A degradação do herbicida 2,4-D foi avaliada através da espectrometria na região do UV/Visível. Uma varredura foi realizada (Figura 9), onde o comprimento de onda de melhor absorção UV- visível foi $\lambda = 225$ nm.

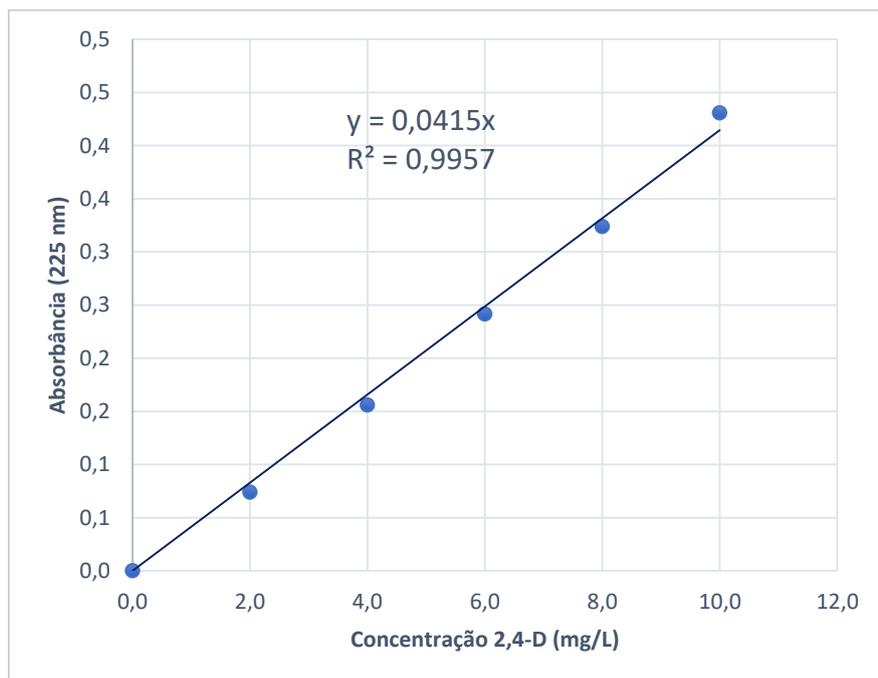
Figura 9: Pico de absorção máxima UV- visível para o 2,4-D

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

4.7 Curva de calibração

Para a curva de calibração (Figura 10) foram preparadas cinco soluções do 2,4-D nas concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 mg/L, diluídas em água destilada. A equação da reta foi: $y = 0,0415x$ e o $R^2 = 0,9957$ o que mostra um coeficiente de correlação muito bom pois está bem próximo de 1.

Figura 10: Curva de calibração do analito 2,4-D aplicado no estudo.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

4.8 Ensaio de degradação

Durante os ensaios de degradação, o efluente sintético contendo o 2,4-D na concentração de 10 mg/L foi submetido ao processo de oxidação avançada. As dosagens do TiO_2 (conforme planejamento experimental) foram pesadas em balança analítica de precisão SHIMADZU AY220 MAX. Em seguida, o catalisador foi adicionado ao efluente sintético e colocado sob agitação durante 30 minutos antes de colocar no reator.

O ajuste do pH foi realizado utilizando solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,1M ou solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1M em pHmetro Tec-3MP – da TECNAL com a amostra sob agitação em agitador magnético. Durante os ensaios, alíquotas de 10 mL eram retiradas do reator a cada 10 minutos. As amostras foram centrifugadas a 3500 rpm durante 15

minutos em centrífuga McDDm LAB CT-4000 para retirada do dióxido de titânio remanescente e, em seguida, submetidas a análise em espectrofotômetro.

A porcentagem de degradação do 2,4-D foi calculada por meio da equação 12. Onde C_0 é a concentração inicial do contaminante e C a concentração após o processo de degradação.

$$\text{Degradação (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 12})$$

A degradação do 2,4-D pode ser descrita pela constante cinética do modelo de pseudo-primeira ordem expressa pela Equação 13. Onde C_0 é a concentração inicial, C é a concentração do 2,4-D em um determinado momento, k é a constante cinética (min^{-1}) e t é o tempo de exposição (min) à radiação UV. O valor de k é obtido pelo coeficiente angular da reta.

$$-\ln(C/C_0) = k.t \quad (\text{Eq. 13})$$

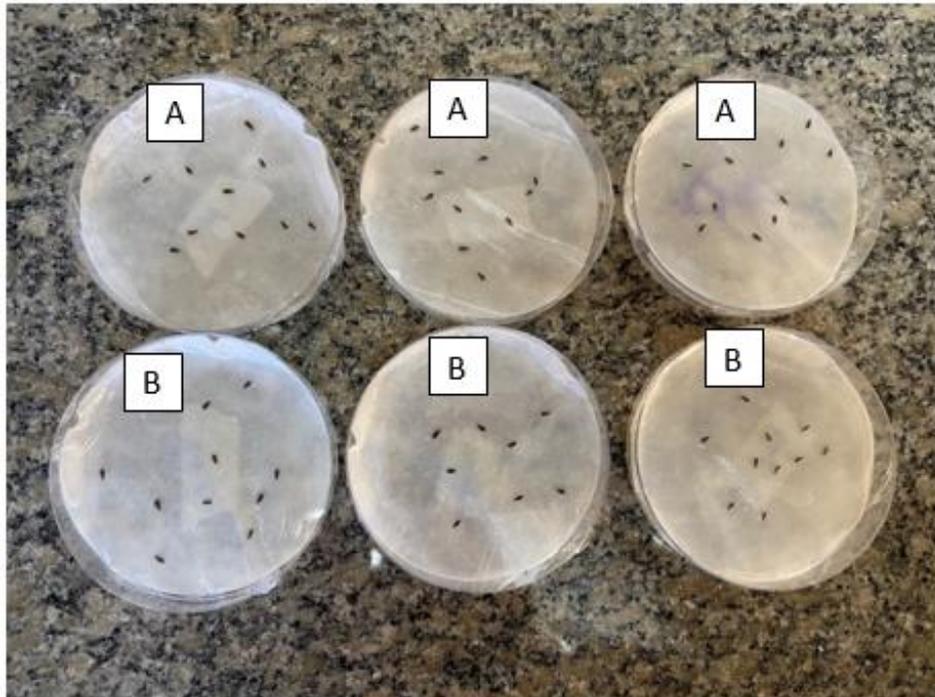
A análise estatística dos dados foi realizada através do software Statistica® versão 12.5, onde foram gerados análise de variância (ANOVA), diagrama de Pareto e gráfico de superfície de resposta.

4.9 Ensaios de Fitotoxicidade

Os ensaios de fitotoxicidade foram realizados de acordo com as diretrizes de Sobrero e Ronco (2004), Palmieri et al., (2014) e Lutterbeck (2015), com modificações. Foram utilizadas sementes *Lactuca sativa* (alface) isentas de praguicidas. Os ensaios foram feitos em triplicata.

Os ensaios foram realizados em placas de Petri 9 mm de diâmetro, forradas com papel de filtro qualitativo. Dez sementes foram distribuídas de maneira uniforme em cada placa nas quais foram adicionados 5 mL da solução contendo o efluente tratado. Para o grupo controle (branco) foi adicionado 5 mL de água destilada conforme (Figura 11). Em seguida, as placas de Petri foram cobertas com filme plástico e incubadas em câmara de germinação, em temperatura constante de 25° C, durante 5 dias.

Figura 11: Sementes de *Lactuca sativa* expostas ao efluente tratado (A) grupo controle (B).



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Após o período de incubação, realizou-se a contagem das sementes germinadas em cada placa e os comprimentos de suas radículas por meio da utilização de um paquímetro digital conforme mostra a Figura 12.

Figura 12: Medição do comprimento da radícula de *Lactuca sativa*



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Foram calculados a porcentagem de sementes germinadas SG (total de sementes germinadas/total de sementes dispostas por placa x100) (Equação 14) a porcentagem de crescimento de raiz (CR) (Equação 15) e o índice de germinação (IG) (Equação 16).

$$SG = \frac{\text{Sementes germinadas}}{\text{Sementes germinadas no controle}} \times 100 \quad (\text{Eq. 14})$$

$$CR = \frac{\text{Comprimento médio da raiz}}{\text{Comprimento médio da raiz controle}} \times 100 \quad (\text{Eq. 15})$$

$$IG = \frac{(SG \times CR)}{100} \quad (\text{Eq. 16})$$

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Degradação do 2,4-D

De acordo com a (Tabela 8), o melhor resultado foi obtido no experimento 2, nas condições de pH 5, concentração do catalisador (0,5 g/L) e no tempo de reação de 40 minutos com um percentual de degradação de 90,2%, resultando em uma concentração final de 0,98 mg/L.

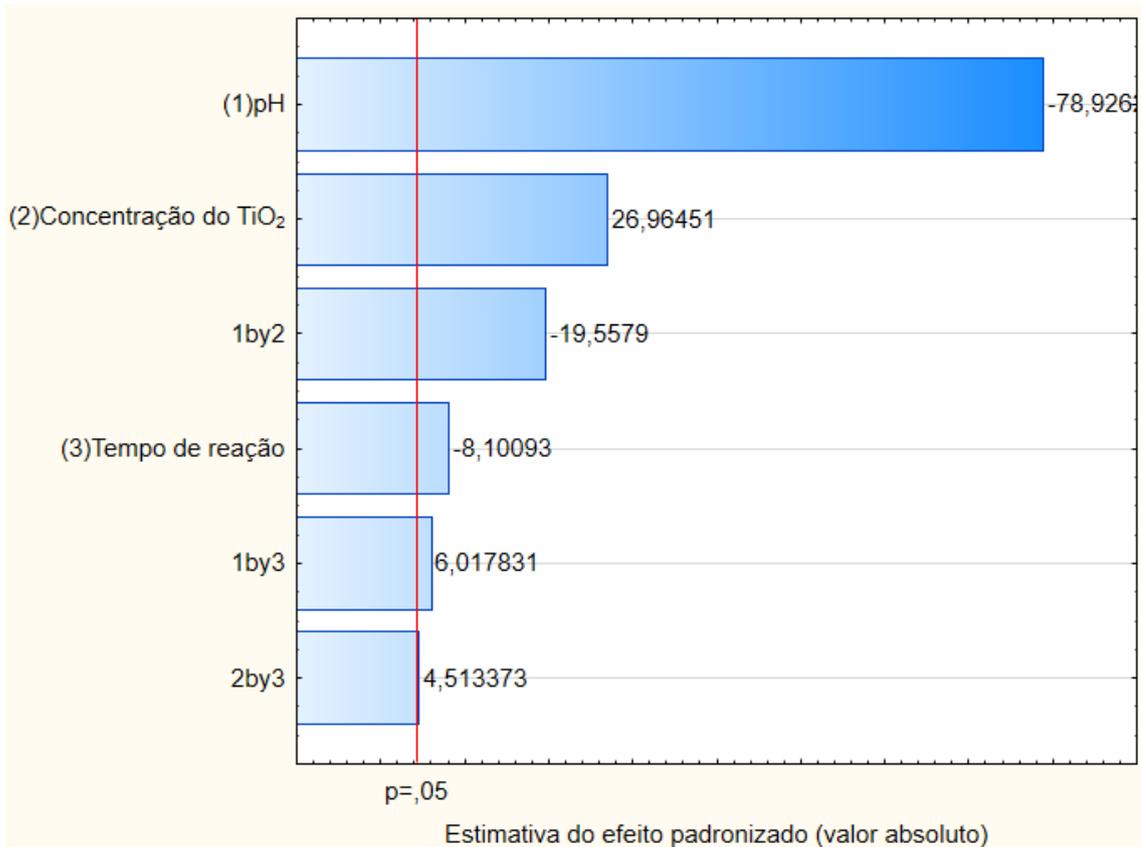
Tabela 8: Resposta do planejamento experimental para a degradação do 2,4-D

Experimentos	pH	TiO ₂ (g/L)	Tempo de reação (min)	Concentração final (mg/L)	Degradação %
1	5,0	0,1	40	2,74	72,6
2	5,0	0,5	40	0,98	90,2
3	9,0	0,1	40	5,28	47,2
4	9,0	0,5	40	5,62	43,8
5	5,0	0,1	80	4,50	55
6	5,0	0,5	80	1,16	88,5
7	9,0	0,1	80	5,38	46,4
8	9,0	0,5	80	5,80	42
9	7,0	0,3	60	3,92	60,8
10	7,0	0,3	60	3,90	61
11	7,0	0,3	60	4,10	59

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Os dados foram analisados estatisticamente onde foi possível avaliar a influência das variáveis independentes (pH, concentração do catalisador e tempo de reação) sobre a variável dependente (Degradação). A análise do diagrama de Pareto (figura 13), permite observar que todas as variáveis analisadas foram estatisticamente significativas visto que, valores após a linha divisória ($p = 0,05$) podem ser considerados significativos em um intervalo de confiança de 95%.

Figura 13: Diagrama de Pareto para as variáveis e suas interações.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

De acordo com o diagrama de Pareto, a variável pH foi a que mais influenciou no processo de degradação do 2,4-D. A variável pH exerceu um efeito negativo, o que significa que quando o pH diminui, a eficiência da degradação do 2,4-D é favorecida.

O pH do meio reacional é uma variável de grande relevância no processo de fotocatalise heterogênea pois esse parâmetro afeta na carga das partículas do catalisador e na posição das bandas de condução e valência (Ahmed; Haider, 2018). Garcia-Segura e Brillas (2017), destacam que o melhor pH deve então ser determinado experimentalmente em cada caso, uma vez que depende da natureza da molécula e da sua interação com o fotocatalisador carregado.

Através do diagrama de Pareto, também é possível observar que a concentração do TiO₂ exerceu um efeito positivo no processo de degradação, sendo assim, o aumento na concentração do catalisador possibilitou uma maior eficiência na degradação do 2,4-D. O valor ótimo para a concentração do catalisador depende de alguns fatores como tipo e concentração do poluente, geometria do reator, tipo de catalisador empregado e pH do meio reacional (Franco, 2014).

Em relação a variável tempo de reação, esta exerceu um efeito negativo, é possível observar este efeito nos percentuais de degradação apresentados na Tabela 11, onde o experimento 2 (tempo de reação = 40 minutos) apresentou um percentual de degradação maior que o experimento 6 (tempo de reação = 80 minutos), ambos nas condições de pH 5 e carga de TiO_2 (0,5) g/L. Batista (2017), em estudo similar, relatou uma degradação de aproximadamente 100% do 2,4-D nos primeiros 60 minutos de reação em um experimento de 180 minutos.

De acordo com a análise de variância (ANOVA) tabela 9, todas as variáveis e interações apresentaram-se estatisticamente significativas para a resposta de degradação com p-value < 0,05. Acima de 0,05 os fatores e interações são considerados pouco significativos estatisticamente (Calado; Montgomery, 2003).

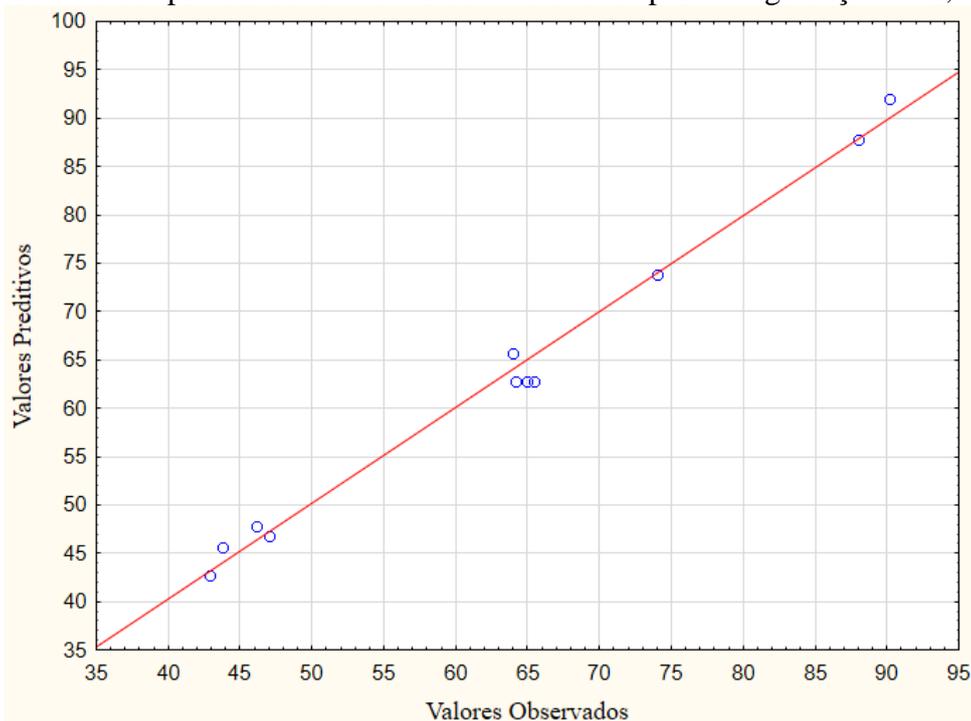
Tabela 9: Dados da Análise de variância para o planejamento experimental

Fator	SS	GL	QM	F	P	R²
(1)pH	2325,620	1	2325,620	6229,339	0,000160	0,99065
(2) TiO_2	271,445	1	271,445	727,085	0,001373	
(3)Tempo de reação	24,500	1	24,500	65,625	0,014898	
(1)*(2)	142,805	1	142,805	382,513	0,002604	
(1)*(3)	13,520	1	13,520	36,214	0,026520	
(2)*(3)	7,605	1	7,605	20,371	0,045748	
Falta de ajuste	25,535	2	12,767	34,198	0,028410	
Erro puro	0,747	2	0,373			
Total	2811,776	10				

SS = Soma de Quadrados; GL = Graus de Liberdade; QM= Quadrado Médio.

Fonte: **Elaborada pela autora, 2023.**

Figura 14: Valores preditivos *versus* valores observados para a degradação do 2,4-D



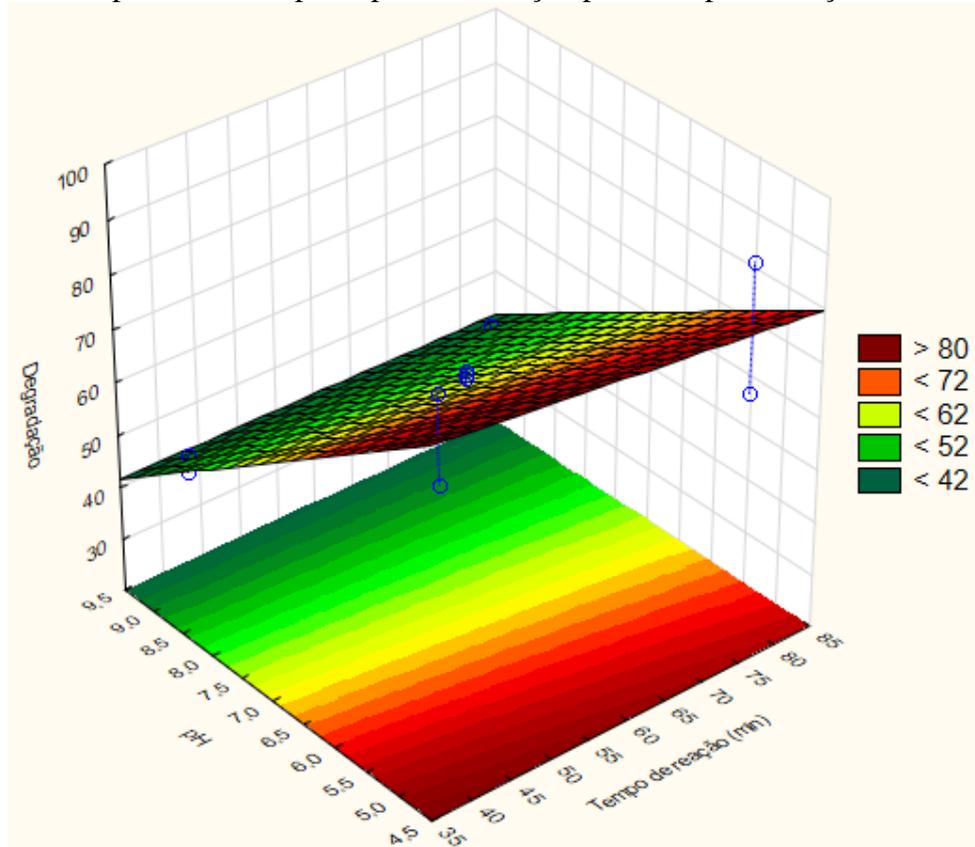
Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Na figura 14, é possível observar que há uma boa correlação entre os valores observados e os valores preditivos, os resultados obtidos estão próximos a linha de predição com alguns pontos tocando a reta, o que indica 95% de confiança para um valor de correlação (R^2) = 0,99065 comprovando que cerca de 99% da resposta é explicada pela regressão linear.

A influência da variável pH também pode ser observada no gráfico de superfície de resposta (figura 15), onde é possível notar que, à medida que os valores do pH aumentam a eficiência da degradação diminui, sendo o pH ácido a faixa otimizada para a reação de degradação. Esse resultado concorda com os resultados obtidos por (Oliveira *et al.* (2023), Oliveira, (2022) e Santos, (2019), que utilizando Processos Oxidativos Avançados para degradar o herbicida 2,4-D, verificaram uma maior eficiência em pH ácido.

O pH pode influenciar a interação eletrostática do analito com a superfície do catalisador (Oliveira *et al.*, 2023), sendo assim este resultado pode estar relacionado ao pKa do herbicida 2,4-D que está situado na faixa de 2,64 e ao pH no ponto de carga zero (PCZ) do fotocatalisador 6,9. Acima deste pH, o herbicida existe na forma de ânion. A carga superficial do TiO_2 é positiva em um pH inferior ao pH do PCZ. Portanto, o pH deve ser inferior ao pH do PCZ do TiO_2 e superior ao pKa do poluente, pois a interação eletrostática entre os ânions do poluente e a carga superficial positiva do catalisador aumenta (Amiri *et al.*, 2021).

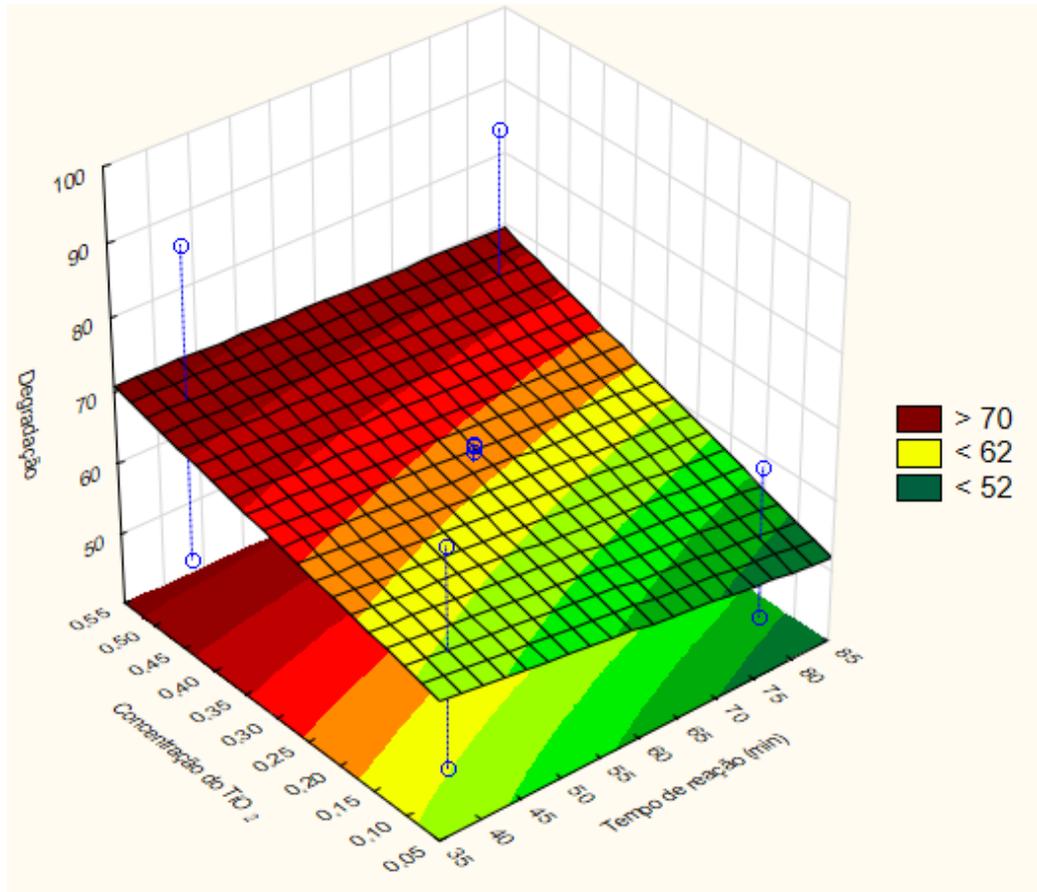
Figura 15: Superfície de resposta para a interação pH* Tempo de reação



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

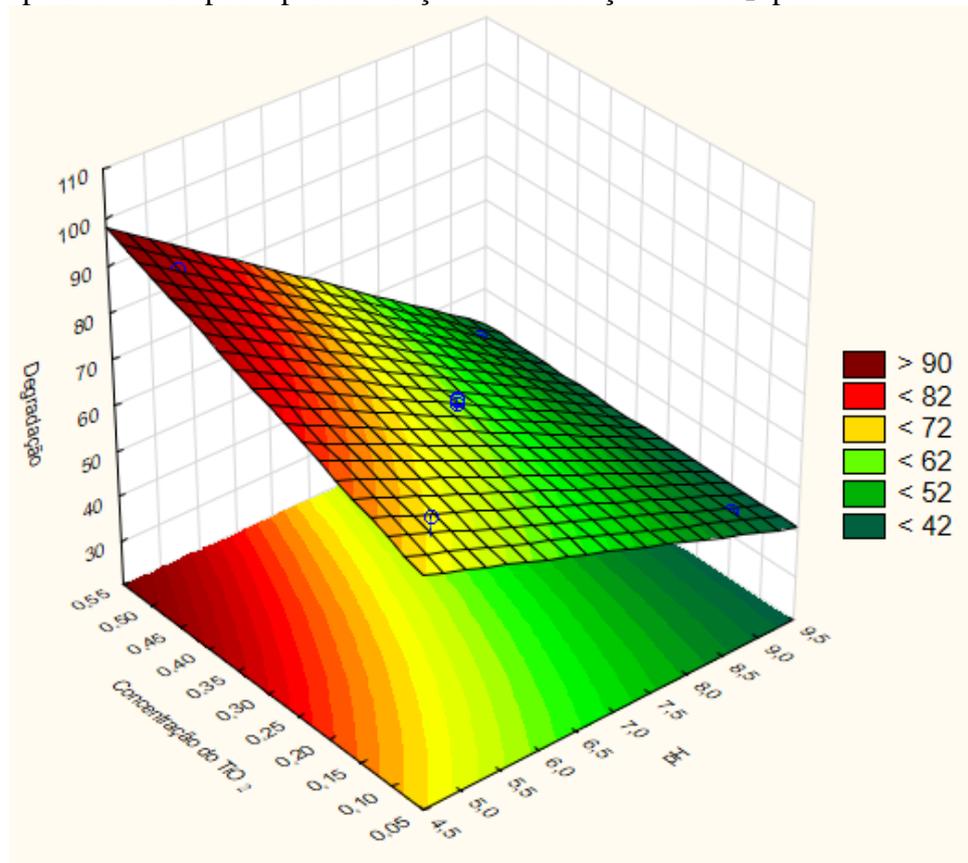
Por meio da figura 16 é possível verificar que o aumento da concentração do catalisador favoreceu a eficiência da degradação. Um resultado semelhante do efeito da concentração do catalisador foi relatado por Amiri et al. (2021), onde verificou uma maior eficiência fotocatalítica com o aumento da quantidade de catalisador de 0,1 para 1 g/L. Batistela (2016), destaca que é importante analisar a dosagem do catalisador, visto que a velocidade da reação fotocatalítica é proporcional a sua quantidade. Quanto mais catalisador no meio reacional maior será a disponibilidade de sítios ativos para a produção agentes oxidantes, porém quando a quantidade do catalisador e além do ponto ótimo, pode ocorrer uma diminuição na eficiência de degradação devido ao efeito de dispersão da luz do fotocatalisador, bem como à turbidez da solução (Orimolade *et al.*, 2021).

Figura 16: Superfície de resposta para a interação Concentração de TiO_2 * Tempo de reação



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

A figura 17 mostra a interação entre Concentração do TiO_2 *pH, é possível verificar que utilizando a concentração mais alta de TiO_2 delimitada no planejamento experimental e em pH 5 ocorre a maior eficiência de degradação. O que está em concordância com as porcentagens de degradação encontradas na Tabela 11, a qual mostra que a degradação nos testes onde essas condições foram empregadas ficou acima de 90%.

Figura 17: Superfície de resposta para interação Concentração de TiO_2 *pH

Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

O valor das Constantes Cinéticas calculadas a partir dos dados experimentais, está representado na tabela 10, sendo que o valor de k mais elevado, foi obtido no experimento 2, sendo este o com a melhor eficiência de degradação 90,2% e $k = 0,07101866 \text{ min}^{-1}$, o menor valor foi de $k = 0,01005313 \text{ min}^{-1}$ obtido no experimento 7. A degradação do herbicida 2,4-D é exibida na Figura 18.

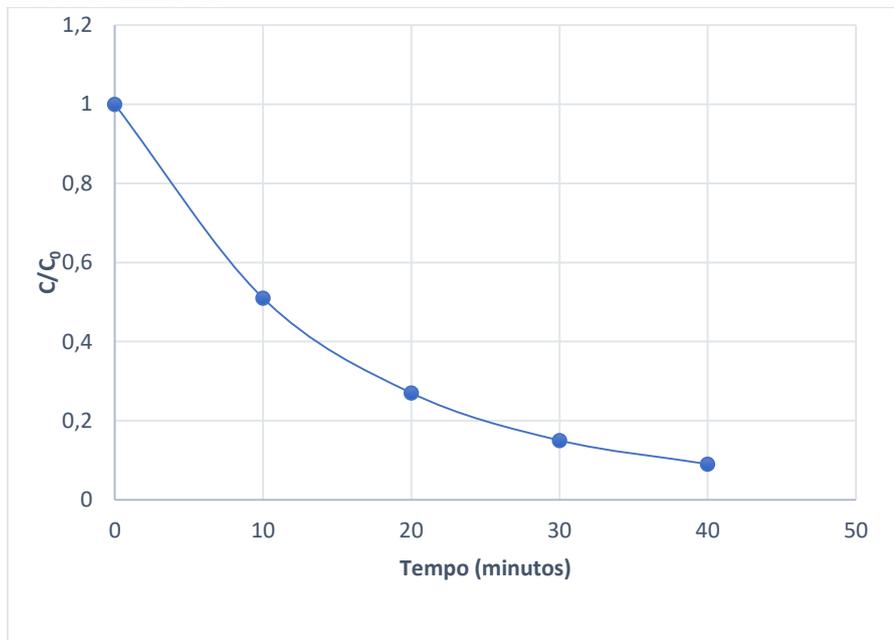
Tabela 10: Valores das constantes cinéticas para o planejamento experimental

Experimentos	pH	TiO_2 (g/L)	Tempo de reação (min)	Constante Cinética (k)
1	5,0	0,1	40	$0,03230244 \text{ min}^{-1}$
2	5,0	0,5	40	$0,07101866 \text{ min}^{-1}$
3	9,0	0,1	40	$0,02246319 \text{ min}^{-1}$
4	9,0	0,5	40	$0,01407715 \text{ min}^{-1}$
5	5,0	0,1	80	$0,01391213 \text{ min}^{-1}$

6	5,0	0,5	80	0,03614731 min ⁻¹
7	9,0	0,1	80	0,01005313 min ⁻¹
8	9,0	0,5	80	0,01034673 min ⁻¹
9	7,0	0,3	60	0,02759161 min ⁻¹
10	7,0	0,3	60	0,01864866 min ⁻¹
11	7,0	0,3	60	0,02150307 min ⁻¹

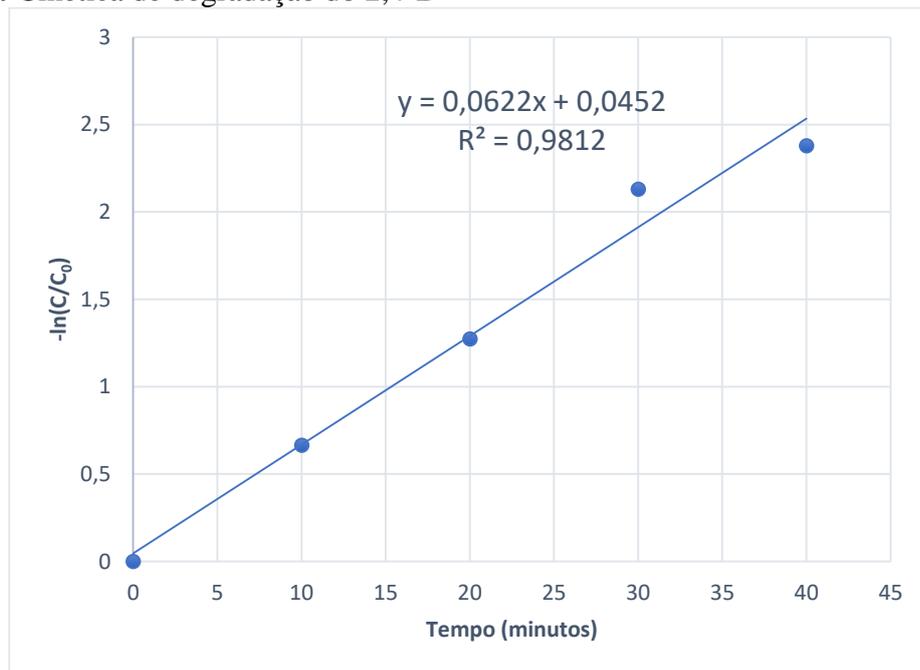
Fonte: Elaboração própria, 2023.

Figura 18: Perfil da degradação do 2,4-D nas condições de pH 5; TiO₂ 0,5 g/L e Tempo de reação de 40 minutos.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Para o melhor resultado obtido no planejamento experimental, foi traçada a curva cinética como mostrado na Figura 19. O ajuste linear da equação com valor do $R^2 = 0,9812$ sugere que o experimento se ajustou melhor ao modelo de equação de primeira ordem.

Figura 19: Cinética de degradação do 2,4-D

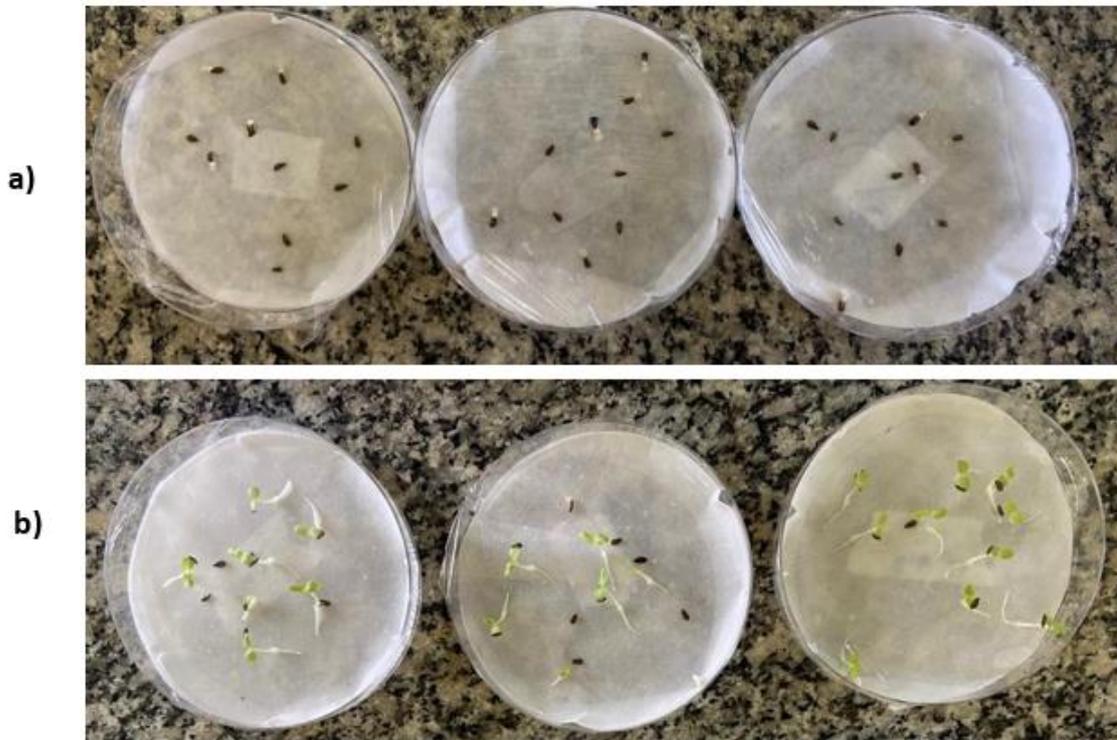
Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

5.2 Avaliação da fitotoxicidade do herbicida 2,4-D

Sementes de *Lactuca sativa* (alface) foram expostas ao efluente sintético tratado para a avaliação da fitotoxicidade por meio dos índices de germinação e crescimento radicular. A concentração de 2,4-D utilizada nos ensaios foi de 0,98 mg/L, resultante do processo de degradação fotocatalítica.

Após os cinco dias de incubação, foi observado que não houve germinação para as sementes expostas ao herbicida 2,4-D (Figura 20 a), indicando que o 2,4-D se mostrou extremamente tóxico mesmo em concentrações muito baixas. Foi observado apenas um início do processo de embebição da semente, mas sem nenhuma emissão de radícula. Já o grupo controle (Figura 20 b) apresentou um percentual de 80% de sementes germinadas e comprimento médio da raiz entre $27,8 \pm 7,5$ mm. Desta forma, é importante destacar que o efluente tratado ainda traz riscos toxicológicos, mesmo tendo degradado mais de 90% do contaminante, sendo necessário a realização de bioensaios com outros organismos para a avaliação da toxicidade.

Figura 20: a) Sementes de *Lactuca sativa* após cinco dias de incubação (concentração de 0,98 mg/L). b) Germinação do grupo controle.



Fonte: Elaborada pela autora, 2023.

Uma semente é considerada como germinada quando a ponta da raiz atinge comprimento de 3 mm do lado de fora da cobertura externa da semente e curvatura geotrópica positiva (José, 2023). A inibição na germinação pode ser considerada um efeito letal desde que se possa comprovar que após a exposição a uma amostra as sementes não germinaram devido à morte do embrião (Sobrero; Ronco, 2004).

Resultados semelhantes foram encontrados por Possenti *et al.*, (2022), em estudo sobre a toxicidade do herbicida 2,4-D, em sementes de *Lycopersicon esculentum L* (tomate), onde verificaram que não houve germinação em nenhuma das concentrações do herbicida 2,4-D testadas (0,04; 0,08 e 0,12 mg/L). O estudo de Teixeira e Paulino (2020), sobre toxicidade do 2,4-D, relatou um atraso de 48 horas sobre a taxa de germinação de sementes de *Lactuca sativa* em relação ao grupo controle. Em conformidade Rocha Filho (2021) também verificou a inibição da germinação de sementes de *Vigna unguiculata L. Walp* (feijão-caupi) em bioensaios com o herbicida 2,4-D.

Os efeitos do 2,4-D podem ser notados em doses muito baixas, induzindo sintomas de fitointoxicação em concentrações bastante inferiores à dose letal, o que pode ocasionar problemas para plantas sensíveis quando atingidas por deriva (Marchesi, 2016).

O herbicida 2,4-D por ser do grupo das auxinas sintéticos atuam como reguladores do crescimento vegetal, tendo como efeito mais evidente, a sua interferência na divisão e alongação celular. Provocam um desbalanço hormonal nas células devido ao aumento da biossíntese de etileno, giberelinas, citocininas e ácido abscísico, conseqüentemente, afetam as atividades meristemáticas com inibição da divisão celular em meristemas primários (Vidal *et al.*, 2014). O 2,4-D promove o estresse oxidativo, causando distúrbios no citoesqueleto de actina e afetando assim a dinâmica e o metabolismo dos peroxissomos e das mitocôndrias. Distúrbios no citoesqueleto de actina também podem afetar o tráfego de vesículas e, em geral, o movimento das organelas, dando origem a distúrbios metabólicos e a morte celular (Rodrigues-Serrano *et al.*, 2014).

6 CONCLUSÃO

- O reator fotocatalítico de chicanas utilizado neste estudo mostrou-se eficiente para o processo de fotocatalise heterogênea alcançando uma eficiência de degradação de mais de 90 %.
- A partir da análise estatística dos dados foi verificado que a variável pH foi a que mais teve influência no processo de degradação nas condições experimentais utilizadas.
- O estudo da cinética de reação verificou que os dados experimentais se ajustaram ao modelo de primeira ordem, com valor do R^2 de 0,9812.
- O efluente sintético tratado ainda apresentou toxicidade, inibiu a germinação das sementes de *Lactuca sativa* mesmo em baixa concentração.

REFERÊNCIAS

AHMED, Syed Nabeel; HAIDER, Waseem. Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: a review. **Nanotechnology**, v. 29, n. 34, p. 342001, 2018.

ALI, T., TRIPATHI, P., AZAM, A., RAZA, W., AHMED, A. S., AHMED, A., & MUNEER, M. Photocatalytic performance of Fe-doped TiO₂ nanoparticles under visible-light irradiation. **Materials Research Express**, v. 4, n. 1, p. 015022, 2017.

AMARANTE JUNIOR, O. P. et al. Revisão das propriedades, usos e legislação do ácido 2, 4-Diclorofenoxiacético (2, 4-D). **Cadernos de Pesquisa**, v. 13, n. 1, p. 60-70, 2002.

AMETA, S. C. Introduction. In: AMETA, S. C.; AMETA, R (eds.). *Advanced oxidation processes for wastewater treatment: Emerging Green Chemical Technology*. [s.l.]: Academic Press, 2018. cap. 1, p. 1-12.

AMETA, R.; AMETA, S.C. **Photocatalysis: Principles and Applications**. Ed. CRC Press, Flórida, EUA, 2017.

AMIRI, F., DEHGHANI, M., AMIRI, Z., YOUSEFINEJAD, S., AZHDARPOOR, Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions by Ag₃PO₄/TiO₂ nanoparticles under visible light: kinetic and thermodynamic studies. **Water Science and Technology**, v. 83, n. 12, p. 3110-3122, 2021

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Publicada reclassificação toxicológica de agrotóxicos. 2019. Disponível em: <http://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/publicada-reclassificacao-toxicologica-de-agrotoxicos>. Acesso em: 15 dez. 2023.

ARAÚJO, Ademir Sérgio Ferreira; MONTEIRO, Regina Teresa Rosim. Plant bioassays to assess toxicity of textile sludge compost. **Scientia Agricola**, v. 62, p. 286-290, 2005.

ARAÚJO, K. S. D., ANTONELLI, R., GAYDECZKA, B., GRANATO, A. C., MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, p. 387-401, 2016.

BABUPONNUSAMI, A. et al. Advanced oxidation process (AOP) combined biological process for wastewater treatment: A review on advancements, feasibility and practicability of combined techniques. **Environmental research**, p. 116944, 2023.

BATISTA, Mariana da Costa. **Degradação dos herbicidas glifosato, MSMA E 2, 4-D Através de processos oxidativos avançados e fotodegradação usando radiação ultravioleta**. 2017. 35f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/23554> Acesso em: 19 jul. 2023.

BATISTELA, Vagner Roberto. **Síntese, caracterização e atividade de fotocatalisadores suportados de óxido de zinco em zeólitas**. 2016. 130 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

BARZOKI, H. R., DARGAHI, A., SHABANLOO, A., ANSARI, A., BAIRAMI, S. Electrochemical advanced oxidation of 2, 4-D herbicide and real pesticide wastewater with an integrated anodic oxidation/heterogeneous electro-Fenton process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 56, p. 104429, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104429>

BENTO, Rodrigo Teixeira; FERRUS FILHO, André; PILLIS, Marina Fuser. Caracterização microestrutural de filmes finos de TiO₂: uma revisão. **Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde-ISSN: 2236-1103**, 2017.

BENTO, Rodrigo Teixeira. **Síntese e caracterização de filmes nanocompósitos de TiO₂/C para aplicações fotocatalíticas**. 2023. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

BERNARDES, André Avancini. **Relação dos defeitos cristalinos e da composição química das interfaces com a eficiência fotocatalítica do TiO₂ durante a dopagem com iodeto ou óxido de nióbio**. 2023. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

BONATTO, Fernando. Síntese de nanotubos de TiO₂ com quelantes EDTA/DTPA como agentes intermediadores da reação anódica e sua caracterização morfológica e físico-química. 2018.

BORGES, K. A. **Avaliação das variáveis de síntese que afetam significativamente a atividade fotocatalítica do TiO₂ dopado com nitrogênio**. 2015. 103. Tese de doutorado. Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia – MG

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária-ANVISA. Gerência de Processos Regulatórios – GPROR. Biblioteca de Agrotóxicos. Brasília: M, 8 p. 2019. Disponível em:
http://portal.anvisa.gov.br/documents/33880/4967127/Biblioteca+de+Agrot%C3%B3xicos_Portal.pdf. Acesso em: 25 ago. 2022.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância. ANVISA. Reavaliação toxicológica – Agrotóxico 2-4-D passa a ter restrições na aplicação. 2019. Disponível em:
<https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2019/agrotoxico-24-d-passa-a-ter-restricoes-na-aplicacao>. Acesso em: 11 de ago. 2023.

BRILLAS, E., 2021. Recent development of electrochemical advanced oxidation of herbicides. A review on its application to wastewater treatment and soil remediation. *J. Clean. Prod.* 125841. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.125841>.

BUFFON, Dheniffer Sandra de Oliveira et al. Síntese, caracterização e aplicação de fotocatalisadores derivados de dióxido de titânio e óxido de ferro III para a degradação do 2, 4–Diclorofenol®. 2023.

BUTHIYAPPAN, Archina; ABDUL AZIZ, Abdul Raman; WAN DAUD, Wan Mohd Ashri. Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 32, n. 1, p. 1-47, 2016.

CALADO, Verônica; MONTGOMERY, Douglas. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Editora E-papers, 2003.

CAMPOS, Sandro Xavier de; VIEIRA, Eny Maria. Estudo da degradação do herbicida ácido 2, 4-diclorofenoxiacético (2, 4-D) por meio da radiação gama do cobalto-60 em solução aquosa contendo ácido húmico. **Química Nova**, v. 25, p. 529-532, 2002.

CASTRO, F.D. de. **Degradação do Ácido Diclorofenoxiacético (2,4-D) com Ozônio Eletrogerado**. Tese de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia. 2010.

CHARLES, Jérémie et al. Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a

bioindicator. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 74, n. 7, p. 2057-2064, 2011.

CHEN, F., HO, P., RAN, R., CHEN, W., SI, Z., WU, X., & LEE, C. Synergistic effect of CeO₂ modified TiO₂ photocatalyst on the enhancement of visible light photocatalytic performance. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 714, p. 560-566, 2017/08/15/ 2017. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.138>

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n° 357, de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Disponível em: [Disponível em: https://conama.mma.gov.br/index.php?option=com_sisconama&task=documento.download&id=22428](https://conama.mma.gov.br/index.php?option=com_sisconama&task=documento.download&id=22428). Acesso em: 21 out. 2023

CORREIA, N. M. Herbicidas. **Infor. Agro. Proteção química da lavoura**, v. 42, n. 315, p. 48 – 58, 2021.

COSTA, Vanessa Indio do Brasil da; MELLO, Márcia Sarpa de Campos de; FRIEDRICH, Karen. Exposição ambiental e ocupacional a agrotóxicos e o linfoma não Hodgkin. **Saúde em Debate**, v. 41, p. 49-62, 2017.

ALBUQUERQUE, M. V. da C.; CARTAXO, A. da S. B.; SILVA, M. C. C. de P. e; RAMOS, R. de O.; SÁTIRO, J. R.; LOPES, W. S.; LEITE, V. D.; CEBALLOS, B. S. O. de. Remoção de cianobactérias e cianotoxinas presentes em águas de reservatórios eutrofizados por processos oxidativos avançados (POAs) / Removal of cyanobacteria and cyanotoxins present in waters from eutrophized reservoir by advanced oxidative process (AOPs). **Brazilian Journal of Development**, [S. l.], v. 6, n. 8, p. 61234–61248, 2020. DOI: 10.34117/bjdv6n8-514. Disponível em: <https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/15469>. Acesso em: 15 jan. 2024.

DA SILVA, Weison Lima; LIMA, Laísley Martins; NUNEZ, Cecilia Veronica. Evaluation of the phytotoxic effect of extracts from endophytic fungi *Colletotrichum dianesei* and *Xylaria* sp. isolated from *Palicourea corymbifera* (Rubiaceae). **Agrociencia (Uruguay)**, v. 24, n. SPE2, 2020.

DE OLIVEIRA, Rafael; SANT'ANA, Antonio Carlos. Plasmonic photocatalytic degradation of tebuconazole and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by Ag nanoparticles-decorated TiO₂ tracked by SERS analysis. **Chemosphere**, v. 338, p. 139490, 2023.

DENG, Y.; ZHAO, R. Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater. **Water Pollution**, v.1, p. 167-176, 2015.

EMBRAPA, CLAUDIO. Agrotóxico no Brasil. **Agricultura e Meio Ambiente**, Embrapa, ano 2022, n. 3, p. 01, 22 dez. 2021 Disponível em: <https://www.embrapa.br/agenciade-informacao-tecnologica/tematicas/agricultura-e-meioambiente/qualidade/dinamica/agrotoxicos-nobrasil#:~:text=Expresso%20em%20quantidade%20de%20ingrediente,agr%C3%ADcola%20aumentou%2078%25%20nesse%20per%C3%ADodo>. Acesso em: 16 ago. 2023.

FILHO, A.A.Q.; NETO, A.A.A. Sumário Mineral: Titânio. Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM/MME, v. 34, p. 116-117, 2014.

FORGIARINI, Francisco Rossarolla; BAGGIOTTO, Carine; SANTANA, Natielo Almeida. Contaminação da água por agrotóxicos: estudo de caso do beneficiamento de batatas. **Extensão Rural**, v. 30, p. e72051-e72051, 2023.

FRANCO, Marcela Andrea Espina de. Degradação fotocatalítica de nicotina em solução aquosa empregando ZnO, TiO₂ e catalisadores não convencionais em suspensão. 2014. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10183/98129> Acesso em: 22 ago. 2022.

FERREIRA, W. M., ROCHA, L. B., SANTOS, L. D., SANTOS, B. L. S. R. & PITANGA, A. F. Corantes: Uma abordagem com enfoque ciência, tecnologia e sociedade (CTS) usando processos oxidativos avançados. **Química nova na escola**, v. 40, n. 4, p. 249-257, 2018.

FRIEDRICH, Karen. Avaliação dos efeitos tóxicos sobre o sistema reprodutivo, hormonal e câncer para seres humanos após o uso do herbicida 2, 4-D. **Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz**, 2014.

GARCIA-SEGURA, Sergi; BRILLAS, Enric. Applied photoelectrocatalysis on the degradation of organic pollutants in wastewaters. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 31, p. 1-35, 2017.

GILSON, I. K.; ROCHA, L. G.; SILVA, M. R. V. da; WAMMES, S. W.; LEITE, G. dos S.; WELTER, T.; RADÜNZ, A. L.; CABRERA, L. da C. Agrotóxicos liberados nos anos de 2019-2020: Uma discussão sobre a uso e a classificação toxicológica / Pesticides released in the years 2019-2020: A discussion on the use and toxicological classification. **Brazilian Journal of Development**, [S. l.], v. 6, n. 7, p. 49468–49479, 2020. DOI: 10.34117/bjdv6n7-553. Disponível em:

<https://ojs.brazilianjournals.com.br/ojs/index.php/BRJD/article/view/13653>. Acesso em: 21 jan. 2023

GUERRA, Ricardo Consigliero. Estudo do lodo gerado em reator biológico, pelo tratamento da água de produção do petróleo, no terminal marítimo Almirante Barroso, município de São Sebastião, SP visando sua disposição final. 2009.

GUZ, Ricardo; TIBURTIUS, Elaine Regina Lopes; PESSÔA, Christiana Andrade. Association of adsorption and heterogeneous photocatalysis in the degradation of Tartrazine yellow dye with CuNb₂O₆ synthesized and immobilized on chitosan membranes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 152, p. 110645, 2023.

GRYCZAK, M.; KILIPPER, J. T.; COSTA, P. D. de; MACCARI, A. Sementes de *Lactuca sativa* como bioindicador de toxicidade em resíduos de construção civil. **Tecnologia e Ambiente**, [S. l.], v. 24, p. 233–242, 2018. DOI: 10.18616/ta.v24i0.4406. Disponível em: <https://www.periodicos.unesc.net/ojs/index.php/tecnoambiente/article/view/4406>. Acesso em: 17 abr. 2023.

HANAOR, Dorian AH; SORRELL, Charles C. Review of the anatase to rutile phase transformation. **Journal of Materials science**, v. 46, p. 855-874, 2011.

HE, Juhua; CHENG, Jinping; LO, Irene MC. Green photocatalytic disinfection of real sewage: efficiency evaluation and toxicity assessment of eco-friendly TiO₂-based magnetic photocatalyst under solar light. **Water Research**, v. 190, p. 116705, 2021.

HENG, Z. W., CHONG, W. C., PANG, Y. L., SIM, L. C., & KOO, C. H. Photocatalytic degradation of organic pollutants using green oil palm frond-derived carbon quantum dots/titanium dioxide as multifunctional photocatalysts under visible light radiation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 51, p. 21-34, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2021.10.021>

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. 2022. Disponível em: Relatórios de comercialização de agrotóxicos — Ibama (www.gov.br) Acesso em: 11 fev. 2024

IGHALO, J. O., OJUKWU, V. E., UMEH, C. T., ANIAGOR, C. O., CHINYELU, C, E., AJALA, O. J., & RANGABHASHIYAM, S. Recent advances in the adsorptive removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 56, p. 104514, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104514>

INSTITUTO NACIONAL DO CÂNCER (Brasil). “EXPOSIÇÃO NO TRABALHO E NO AMBIENTE -Agrotóxicos”. Disponível em: [Agrotóxico — Instituto Nacional de Câncer - INCA \(www.gov.br\)](http://www.gov.br/inca) .Última modificação em 20/12/2023. Acesso em: 15 jan. 2024.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. **List of classifications**, volumes 1-123. Lyon, France: IARC, c2018.

ISLAM, F., FAROOQ, M. A., GILL, R.A., WANG, J., YANG, C., ALI, B., & ZHOU, W. 2,4-D attenuates salinity-induced toxicity by mediating anatomical changes, antioxidant capacity and cation transporters in the roots of rice cultivars. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, p. 10443-10466, 2017. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09708-x>

JAAFARZADEH, Nematollah; GHANBARI, Farshid; AHMADI, Mehdi. Efficient degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by peroxymonosulfate/magnetic copper ferrite nanoparticles/ozone: a novel combination of advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 320, p. 436-447, 2017.

JARDIM, Wilson F.; TEIXEIRA, Cláudia PAB. Processos oxidativos avançados: conceitos teóricos. *Caderno temático, Campinas*, v. 3, p. 1-83, 2004.

JOSÉ, Solange Carvalho Barrios Roveri; DA SILVA, Dulce Alves; VIEIRA, ESN. Germinação. 2023.

JUNIOR, L., ANDRADE, H., NASCIMENTO, F., & da SILVAJUNIOR, A. Avaliação de impactos dos agrotóxicos na saúde do (a) trabalhador (a) rural brasileiro (a). *Cadernos Macambira*, 2017. Disponível em: <https://revista.lapprudes.net/index.php/CM/article/view/204>. Acesso em: 29 Jul. 2023.

KARAM, D.; DE OLIVEIRA, M. F. Seletividade de herbicidas na cultura do milho. 2007.

KUMARI, Preeti; KUMAR, Aditya. ADVANCED OXIDATION PROCESS: A remediation technique for organic and non-biodegradable pollutant. *Results in Surfaces and Interfaces*, p. 100122, 2023.

LABORDE, Milagros RR; LARRAMENDY, Marcelo L.; SOLONESKI, Sonia. Cytotoxic and genotoxic assessments of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) in in vitro mammalian cells. *Toxicology in Vitro*, v. 65, p. 104783, 2020.

LI, R. HU, W., LIU, H., HUANG, B., JIA, Z., LIU, F., & KHAN, K. S. Occurrence, distribution and ecological risk assessment of herbicide residues in cropland soils from the Mollisols region of Northeast China. **Journal of Hazardous Materials**, v. 465, p. 133054, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.133054>

LI, K. WU, J. Q., JIANG, L. L., SHEN, L. Z., LI, J. Y., HE, Z. H., & HE, M. Developmental toxicity of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in zebrafish embryos. **Chemosphere**, v. 171, p. 40-48, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.032>

LIU, S., YANG, C., XIE, W., XIA, C., & FAN, P. The effects of cadmium on germination and seedling growth of *Suaeda salsa*. **Procedia Environmental Sciences**, v. 16, p. 293-298, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.041>

LIRAS, M., & BARAWI, M. Hybrid materials based on conjugated polymers and inorganic semiconductors as photocatalysts: from environmental to energy applications. **Chemical Society Reviews**, v. 48, n. 22, p. 5454-5487, 2019. Rev. 48, 5454–5487. <https://doi.org/10.1039/C9CS00377K>

LUTTERBECK, C. A., KERN, D. I., MACHADO, Ê. L., & KUMMERER, K. Evaluation of the toxic effects of four anti-cancer drugs in plant bioassays and its potency for screening in the context of waste water reuse for irrigation. **Chemosphere**, v. 135, p. 403-410, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.05.019>

MA, Y., WANG, X., JIA, Y., CHEN, X., HAN, H., & LI, C. Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic fuel generations. **Chemical reviews**, v. 114, n. 19, p. 9987-10043, 2014. <https://doi.org/10.1021/cr500008u>

MAGNOLI, K., CARRANZA, C. S., ALUFFI, M. E., MAGNOLI, C. E., & BARBERIS, C. L. Herbicides based on 2, 4-D: its behavior in agricultural environments and microbial biodegradation aspects. A review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 38501-38512, 2020.

MARCHESI, Bruna Barboza. Efeitos de formulações e intervalos sem chuva na absorção, translocação e eficácia de glyphosate e 2,4-D. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu, 2016.

MEDEIROS, Alessandra Ruyz. Imobilização de fotocatalisador em fibras eletrofiadas para a degradação do fármaco Paracetamol. 2022. 56 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2022.

MENDES, Kassio Ferreira; DA SILVA, Antonio Alberto. **Plantas daninhas: herbicidas**. Oficina de Textos, 2023.

MUHAMMAD, J. B., SHEHU, D., USMAN, S., DANKAKA, S. M., GIMBA, M. Y., & JAGABA, A. H. Biodegradation potential of 2, 4 dichlorophenoxyacetic acid by *Cupriavidus campinensis* isolated from rice farm cultivated soil. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 8, p. 100434, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100434>

MUKHERJEE, J. LODH, B. K., SHARMA, R., MAHATA, N., SHAH, M. P., MANDAL, S., & BHUNIA, B. Advanced oxidation process for the treatment of industrial wastewater: A review on strategies, mechanisms, bottlenecks and prospects. **Chemosphere**, p. 140473, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140473>

MEZENNER, N. Y.; HAMADI, A. Antidiabetic degradation by photocatalysis in aqueous systems on TiO₂ powders. *Trade Science Ind*, v. 6, n. 12, p.378-384, 2012.

NASCIMENTO, Kleby Soares do. *Processos oxidativos avançados aplicados ao tratamento de água produzida*. 2020.

NASCIMENTO, R. F. D., ABDALA NETO, E. F., RIBEIRO, J. P., OLIVEIRA, A. G. D., BARROS, A. L., & BARROS, F. C. D. F. *Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2017. 280 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/32127>. Acesso em: 22 mai. 2023.

NATARAJAN, T. S. GOPI, P. K. NATARAJAN, K., BAJAJ, H. C., & TAYADE, R. J. TiO₂/graphene oxide nanocomposite with enhanced photocatalytic capacity for degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide. **Water-Energy Nexus**, v. 4, p. 103-112, 2021.

NI, W., LI, M., CUI, J., XING, Z., LI, Z., WU, X., & ZHOU, W. 808 nm light triggered black TiO₂ nanoparticles for killing of bladder cancer cells. **Materials Science and Engineering: C**, v. 81, p. 252-260, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.08.020>

NOGUEIRA, Fernanda de Albuquerque Melo; SZWARCOWALD, Celia Landmann; DAMACENA, Gisele Nogueira. Exposição a agrotóxicos e agravos à saúde em trabalhadores agrícolas: o que revela a literatura?. **Revista Brasileira de Saúde Ocupacional**, v. 45, p. e36, 2020.

NOGUEIRA, Raquel FP; JARDIM, Wilson F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.

OLIVEIRA, Luiz CA; FABRIS, José D.; PEREIRA, Márcio C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, p. 123-130, 2013.

OLIVEIRA, Maria Eduarda de Lima. Estudo da atividade fotocatalítica do ZnO através da degradação do herbicida 2, 4-D e avaliação toxicológica utilizando Artêmia franciscana. 2022. Disponível em:
<https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/25024> Acesso em 12 out. 2023.

OLIVEIRA, R. I. S. .; SANTOS, K. S. .; ALVES, L. L.; OLIVEIRA, I. N. de .; PEREIRA, E. B. .; EGUES, S. M.; HERNÁNDEZ-MACEDO, M. L. .; PADILHA, F. F. . Uso do Dióxido de Titânio (TiO₂): Um estudo prospectivo. **Peer Review**, [S. l.], v. 5, n. 8, p. 28–44, 2023. DOI: 10.53660/397.prw1014A. Disponível em:
<https://peerw.org/index.php/journals/article/view/397>. Acesso em: 25 dez. 2023.

AMARAL OLIVEIRA, R.; CAMELO DE SOUZA, C. .; AMPARO DOS ANJOS, D. .; NICOLAEVNA KOCHERGIN, C. .; ELENA ZANUTO, M. . Nível de conhecimento de agricultores familiares em relação ao uso de agrotóxicos em um município do interior da Bahia. **Saúde.com**, [S. l.], v. 17, n. 3, 2021. DOI: 10.22481/rsc.v17i3.8094. Disponível em: <https://periodicos2.uesb.br/index.php/rsc/article/view/8094>. Acesso em: 28 abr. 2024.

OLIVEIRA Jr., R.S. Mecanismos de ação de herbicidas. In: Oliveira Jr., R.S. et al. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba: Omnipax Editora, 2011, p.141-192

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. A OMS recomendou a classificação dos pesticidas por perigo e diretrizes para classificação em 2019. Organização Mundial da Saúde, 2020.

ORIMOLADE, B. O., IDRIS, A. O., FELENI, U., & MAMBA, B. Recent advances in degradation of pharmaceuticals using Bi₂WO₆ mediated photocatalysis—A comprehensive review. **Environmental Pollution**, v. 289, p. 117891, 2021.

OTURAN, Mehmet A.; AARON, Jean-Jacques. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 23, p. 2577-2641, 2014.

PADMANABHAN, Nisha T.; JOHN, Honey. Titanium dioxide based self-cleaning smart surfaces: A short review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104211, 2020.

PALMIERI, M. J., LUBER, J., ANDRADE-VIEIRA, L. F., & DAVIDE, L. C. Cytotoxic and phytotoxic effects of the main chemical components of spent pot-liner: A comparative approach. **Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis**, v. 763, p. 30-35, 2014.

PEREIRA, Beatriz de França Marcondes; ALVES, Bruna Monteiro; MEDEIROS, Mayara Pereira; PEREIRA, Rebeca Maria. CONTAMINAÇÃO NO LENÇOL FREÁTICO, RIOS, LAGOS E LAGOAS DO BRASIL POR AGROTÓXICOS . **Revista Ibero-Americana de Humanidades, Ciências e Educação**, [S. l.], v. 8, n. 7, p. 863–874, 2022. DOI: 10.51891/rease.v8i7.6235. Disponível em: <https://periodicorease.pro.br/rease/article/view/6235>. Acesso em: 11 out. 2023.

PEREIRA, Éder Alves. Estudo do desempenho de filmes de TiO₂ como acceptor de elétrons e obtenção de fases puras de nanopartículas de TiO₂: anatase e rutila, sintetizado por uma nova rota química. 2014.

PIGNATI, W. A., LIMA, F. A. N. D. S., LARA, S. S. D., CORREA, M. L. M., BARBOSA, J. R., LEÃO, L. H. D. C., & PIGNATTI, M. G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 22, p. 3281-3293, 2017.

POSSENTI, J. C., & SANTANA, A. B. Toxicidade do herbicida 2, 4-D sobre germinação de sementes de *Lycopersicon esculentum* L. **Journal of Biotechnology and Biodiversity**, v. 10, n. 4, p. 297-301, 2022. DOI: 10.20873/jbb.uft.cemaf.v10n4.franca. Disponível em: <https://sistemas.uft.edu.br/periodicos/index.php/JBB/article/view/15025>. Acesso em: 28 abr. 2024.

PRESTES, Osmar Damian. **Método rápido para a determinação simultânea de resíduos de agrotóxicos e medicamentos veterinários em alimentos de origem animal por LC-MS/MS**. 2011. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Maria.

PRIAC, Anne; BADOT, Pierre-Marie; CRINI, Grégorio. Treated wastewater phytotoxicity assessment using *Lactuca sativa*: focus on germination and root elongation test parameters. **Comptes Rendus Biologies**, v. 340, n. 3, p. 188-194, 2017.

PUNYASAMUDRAM, S. PUTHALAPATTU, R. P., BATHINAPATLA, A., KANCHI, S., JYOTHI, S., & KUMAR, P. V. N. Biosynthesis of ZnFe₂O₄@ Ag hybrid nanocomposites for degradation of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid herbicide. **Chemical Physics Impact**, v. 7, p. 100282, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100282>

RAIZADA, P.; SONI, V.; KUMAR, A.; SINGH, P.; PARWAZ KHAN, A. A.; ASIRI, A. M.; THAKUR, V. K.; NGUYEN, V.-H. Surface defect engineering of metal oxides photocatalyst for energy application and water treatment. *Journal of Materiomics*, v. 7, n. 2, p. 388–418, mar. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.10.009>

RESENDE, Juliana Dalia. **Degradação de 2, 4-diclorofenol em solução aquosa por meio de processo fotoquímico solar**. 2011. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

RIGOTTO, Raquel Maria; VASCONCELOS, Dayse Paixão; ROCHA, Mayara Melo. Pesticide use in Brazil and problems for public health. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 30, p. 1360-1362, 2014. <https://doi.org/10.1590/0102-311XPE020714>

ROCHA, Bárbara da Silva. **Fitotoxicidade do corante laranja reativo 64 como efluente têxtil tratado por oxidação avançada (US/H₂O₂)**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

ROCHA FILHO, José Nilo. Atividade residual de herbicidas em feijão-caupi. 59 f. Monografia (Graduação em Agronomia) – Universidade do Ceará, Fortaleza, 2021.

RODRÍGUEZ-SERRANO, M. PAZMIÑO, D. M., SPARKES, I., ROCHETTI, A., HAWES, C., ROMERO-PUERTAS, M. C., & SANDALIO, L. M. 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid promotes S-nitrosylation and oxidation of actin affecting cytoskeleton and peroxisomal dynamics. **Journal of experimental botany**, v. 65, n. 17, p. 4783-4793, 2014. <https://doi.org/10.1093/jxb/eru237>

ROSA, I. F.; PESSOA, V. M.; RIGOTTO, R. M. Introdução: agrotóxicos, saúde humana e os caminhos do estudo epidemiológico. Parte 2 - A modernização agrícola produz desenvolvimento, trabalho e saúde? in *Agrotóxicos, Trabalho e Saúde: vulnerabilidade e resistência no contexto da modernização agrícola no Baixo Jaguaribe/CE*. 2011. Organização: Raquel Rigotto. Co-edição com a Expressão Popular. Fortaleza: Edições UFC, 201, p. 217-256. Disponível em: [https://PARTE-01_Agrotóxicos-Trabalho-e-Saúde.pdf\(ufc.br\)/](https://PARTE-01_Agrotóxicos-Trabalho-e-Saúde.pdf(ufc.br)/) Acesso em: 5 out. 2023.

SANTOS, Deyse Karoline Rodrigues dos. **Análise de degradação da Ivermectina por processo oxidativo avançado.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual da Paraíba. Campina Grande. 2022.

SANTOS, Lucyan Elam Rosa. **Degradação fotoeletroquímica dos pesticidas glifosato, atrazina, carbendazim e 2, 4-D em água utilizando eletrodos de nanotubos de Ti/TiO₂, Ti/TiO₂-Ag e Ti/TiO₂-Au.** Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Ciências Exatas e da Terra, Cuiabá, 2019. Disponível em: <http://ri.ufmt.br/handle/1/2691> Acesso em: 18 abr. 2023.

SANTOS, Roberta Caroline dos. **Estudo fotocatalítico de filmes de nanocristais de TiO₂ incorporados com nanobastões de ouro.** 2021. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

SARPA, Marcia; FRIEDRICH, Karen. Exposição a agrotóxicos e desenvolvimento de câncer no contexto da saúde coletiva: o papel da agroecologia como suporte às políticas públicas de prevenção do câncer. **Saúde em Debate**, v. 46, p. 407-425, 2022.

SCHERER FILHO, Julio Anchieta. **Fotocatálise heterogênea aplicada no tratamento de águas contaminadas com arsênio.** Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/206330> Acesso em 28 mar. 2023

SIEDE, Jaqueline; HERMANN, Alessandro; TISSOT-SQUALLI, Mara Lisiane. **REVISÃO SOBRE AS PRINCIPAIS FORMAS DE CONTAMINAÇÃO DOS RECURSOS HÍDRICOS SUPERFICIAIS E SUBTERRÂNEOS POR RESÍDUOS DE AGROTÓXICOS.** **Salão do Conhecimento**, 2018.

SILVA, Elson Santos da. **Utilização da fotocatalise solar heterogênea no tratamento de efluentes industriais.** 2016. 91f. Dissertação (Mestrado em Energias Renováveis) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/8790> Acesso em: 15 ago. 2023

SILVA, Gabriela Nascimento da. **Estudo da fotodegradação da atrazina na presença de óxidos mistos aplicando diferentes formas de energias.** 2017. 136 f. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, 2017, Maringá, PR. Disponível em: <http://repositorio.uem.br:8080/jspui/handle/1/6290>. Acesso em: 23 jun. 2023.

SINGH, K. HARISH, S., KRISTY, A. P., SHIVANI, V., ARCHANA, J., NAVANEETHAN, M., & HAYAKAWA, Y. Erbium doped TiO₂ interconnected mesoporous spheres as an efficient visible light catalyst for photocatalytic applications. **Applied Surface Science**, v. 449, p. 755-763, 2018

SILVA, Regiane Teixeira da. Fotodegradação do Ácido 2, 4-diclorofenoxiacético usando o nanomaterial TiO₂@ SBA-15 e avaliação da toxicidade dos subprodutos fotocatalíticos pelo teste Allium cepa. 2020. 65f. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química) - Universidade Estadual do Piauí, Teresina, 2020. Disponível em: <http://localhost:8080/tede/handle/tede/364> Acesso em 10 abr. 2023

SHANMUGAVEL, S. P., KUMAR, G., & GUNASEKARAN, M. Recent progress in mineralization of emerging contaminants by advanced oxidation process: A review. **Environmental Pollution**, p. 122842, 2023

SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidad aguda con semillas de lechuga (*Lactuca sativa* L.). Ensayos toxicológicos y métodos de evaluación de calidad de aguas. IDRC/IMTA. Canadá, Capítulo, 4, 71-79, 2004.

SOUZA, Cleiton Pereira de. Avaliação do potencial tóxico da vinhaça após a fitorremediação empregando diferentes organismos testes. 2019. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/242188> Acesso out. 2023.

TEIXEIRA, C. P. DE A. B.; JARDIM, W. DE F. Processos Oxidativos Avançados. Caderno Temático, v. 3, 2004.

TEIXEIRA, R. L. & PAULINO, M. G. (2020). Efeitos da toxicidade do solo por 2,4-D + picloram: Bioensaios de germinação e desenvolvimento em *Lactuca sativa*. Revista Multidisciplinar de Educação e Meio Ambiente, 1(1), 85. <https://editoraime.com.br/revistas/index.php/rema/article/view/147>

TODD, O.E., FIGUEIREDO, M.R.A., MORRAN, S., SONI, N., PRESTON, C., KUBEŠ, M.F., NAPIER, R., GAINES, T.A., 2020. Synthetic auxin herbicides: finding the lock and key to weed resistance. *Plant Sci* 300. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2020.110631>.

UDICH BESTER, A., BANDEIRA DE MELLO, M. O., BANDEIRA DE MELLO, M., LEAL DE CARVALHO, N., ANDRÉ PEREIRA, E., ANTONIO LUCCHESI, O. Os efeitos

das moléculas de 2, 4D, acefato e tebuconazol sobre o meio ambiente e organismos não alvos. **Revista Monografias Ambientais (REMOA/UFSM)**, v. 19, p. e2, 2020.

VIDAL, R. A., MEROTTO JR, A., SCHAEGLER, C. E., PINTO LAMEGO, F., PORTUGAL, J., MENENDES, J., & de PRADO, R. Mecanismos de ação dos herbicidas. **Aspectos da biologia e manejo das plantas daninhas**, v. 10, p. 235-256, 2014. Disponível em: <http://hdl.handle.net/20.500.12207/5445> Acesso em: 21 jun. 2023.

VIEIRA, E. M., PRADO, A. G. S. D., LANDGRAF, M. D., & REZENDE, M. O. D. O. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2, 4 diclorofenoxiacético (2, 4d) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**, v. 22, p. 305-308, 1999.

XU, J., XIA, W., SHENG, G., JIAO, G., LIU, Z., WANG, Y., & ZHANG, X. Progress of disinfection catalysts in advanced oxidation processes, mechanisms and synergistic antibiotic degradation. **Science of The Total Environment**, p. 169580, 2023.

WANG, W.; FREEMARK, K. - "The use of plants for environmental monitoring and assessment" - *Ecotoxicology and environmental safety* (1995) 30, p 289-301

WANG, Jianlong; WANG, Shizong. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. **Chemical Engineering Journal**, v. 401, p. 126158, 2020.

YANG, F., LIU, S. L., XU, Y., WALKER, S. G., CHO, W., MIRONAVA, T., & RAFAILOVICH, M. The impact of TiO₂ nanoparticle exposure on transmembrane cholesterol transport and enhanced bacterial infectivity in HeLa cells. **Acta biomaterialia**, v. 135, p. 606-616, 2021.

ZIOLLI, Roberta Lourenço; JARDIM, Wilson F. Mecanismo de fotodegradação de compostos orgânicos catalisada por TiO₂. **Química Nova**, v. 21, p. 319-325, 1998.

ZHENG, H., LU, H., LI, S., NIU, J., LEONG, Y. K., ZHANG, W., & CHANG, J. S. Recent advances in electrospinning-nanofiber materials used in advanced oxidation processes for pollutant degradation. **Environmental Pollution**, p. 123223, 2023.