



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO ZnO ATRAVÉS DA
DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D E AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA
UTILIZANDO *Artêmia franciscana***

MARIA EDUARDA DE LIMA OLIVEIRA

JOÃO PESSOA – PB

2022

MARIA EDUARDA DE LIMA OLIVEIRA

**ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO ZnO ATRAVÉS DA
DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D E AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA
UTILIZANDO *Artêmia franscicana***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Graduação em
Engenharia Química, do Centro de Tecnologia,
da Universidade Federal da Paraíba, como parte
dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel
em Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Vivian Stumpf Madeira

JOÃO PESSOA - PB

2022

MARIA EDUARDA DE LIMA OLIVEIRA

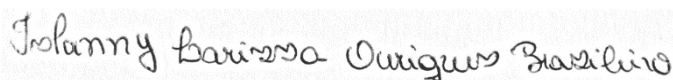
**ESTUDO DA ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DO ZnO ATRAVÉS DA
DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D E AVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA
UTILIZANDO *Artêmia franscicana***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Graduação em
Engenharia Química, do Centro de Tecnologia,
da Universidade Federal da Paraíba, como parte
dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel
em Engenharia Química.

Aprovado em 13 de maio de 2022.



Profa. Dra. Vivian Stumpf Madeira
Orientadora – (DEQ/UFPB)



MSc. Islanny Larissa Ouriques Brasileiro
Examinadora Externa – (DEQ/UFRN)



MSc. Ana Elizabeth Rodrigues de Freitas
Examinadora Externa – (DEQ/UFPE)

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

048e 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* / Maria Eduarda de Lima
Oliveira. - João Pessoa, 2022.
63 f.

Orientação: Vivian Stumpf Madeira.
Monografia (Graduação) - UFPB/CT.

1. fotocatalise heterogênea, herbicida 2,4-D. I.
Madeira, Vivian Stumpf. II. Título.

UFPB/BSCT/UFPB

CDU 66.01(043.1)

OLIVEIRA, M. E. L. Estudo da atividade fotocatalítica do ZnO através da degradação do herbicida 2,4-D e avaliação toxicológica utilizando *Artêmia franciscana*. Trabalho de Conclusão de Curso. Coordenação do Curso de Engenharia Química, CT/UFPB, 2022.

RESUMO

Os problemas ambientais, como a poluição das águas, vêm aumentando continuamente, assim, uma questão global particularmente importante é desenvolver processos de tratamento de água mais eficientes na degradação de poluentes orgânicos persistentes e que também apresentem uma boa relação custo-benefício. Nesse sentido, os processos oxidativos avançados (POA), em particular, a fotocatalise heterogênea têm se destacado, uma vez que, de fato, degrada substâncias orgânicas e inorgânicas. Dessa forma, o catalisador de óxido de zinco (ZnO), foi sintetizado pelo método Pechini modificado e sua eficiência foi verificada a partir da degradação do herbicida 2,4-D, por meio de fotocatalise heterogênea, variando-se os parâmetros cinéticos da reação. Desta forma, foi obtido um catalisador que apresentou excelente atividade catalítica, sendo este, um óxido monofásico com elevada cristalinidade, com bandgap de 3,12 eV e eficiência de degradação do herbicida 2,4-D em torno de 85 % após 150 min de reação, sob irradiação solar média de $1898,83 \text{ kJ m}^{-2} \cdot 0,8 \text{ g.L}^{-1}$ de ZnO, 43 mg.L^{-1} de 2,4-D e pH 5,6. Já na presença de radiação UV-Vis artificial, o catalisador obteve desempenho de 92,8% de degradação do 2,4-D em 180 minutos de reação, com $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ de ZnO, 20 mg.L^{-1} de 2,4-D, pH 5,6 e taxa de radiação de $2692,8 \text{ kJ.m}^{-2}$. Também foi avaliada a toxicidade aguda das concentrações de 41,0 e 58,0 mg.L^{-1} de 2,4-D, tratadas ou não com a fotocatalise heterogênea sobre *Artêmia franciscana*, onde observou-se efeitos tóxicos do 2,4-D e do seu primeiro e principal subproduto de degradação, o 2,4-diclorofenol. Isto sugere que o catalisador produzido tem um elevado potencial para ser utilizado no tratamento de efluentes contaminados por micropoluentes, via fotocatalise heterogênea.

Palavras-chave: fotocatalise heterogênea, herbicida 2,4-D, diclorofenol, efeitos tóxicos.

OLIVEIRA, M. E. L. Study of the photocatalytic activity of ZnO through the degradation of the herbicide 2,4-D and toxicological evaluation using *Artêmia franciscana*. Trabalho de Conclusão de Curso. Coordenação do Curso de Engenharia Química, CT/UFPB, 2022.

ABSTRACT

Environmental problems such as water pollution are continually increasing, so a particularly important global issue is to develop water treatment processes that are more efficient in degrading persistent organic pollutants and that are also cost-effective. In this sense, advanced oxidative processes (AOP), in particular, heterogeneous photocatalysis have stood out, since, in fact, it degrades organic and inorganic substances. Thus, the zinc oxide (ZnO) catalyst was synthesized by the modified Pechini method and its efficiency was verified from the removal of the 2,4-D herbicide, through heterogeneous photocatalysis, varying the kinetic parameters of the reaction. Thus, a catalyst was obtained that showed excellent catalytic activity, which is a monophasic oxide with high crystallinity, with a bandgap of 3.12 eV and degradation efficiency of the 2,4-D herbicide around 85% after 150 min of reaction, under mean solar irradiation of $1898.83 \text{ kJ m}^{-2}$, 0.8 gL^{-1} of ZnO, 43.0 mg.L^{-1} of 2,4-D and pH 5.6. In the presence of artificial UV-Vis radiation, the catalyst achieved a performance of 92.8% removal of 2,4-D in 180 minutes of reaction, with 0.8 g.L^{-1} of ZnO, 20.0 mg.L^{-1} of 2,4-D, pH 5.6 and radiation rate of 2692.8 kJ.m^{-2} . The acute toxicity of concentrations of 41.0 mg.L^{-1} and 58.0 mg.L^{-1} was also evaluated. 2,4-D, treated or not with heterogeneous photocatalysis on *Artemia franciscana*, where toxic effects of 2,4-D and its first and main degradation by-product, 2,4-dichlorophenol, were observed. This suggests that the catalyst produced has a high potential to be used in the treatment of effluents contaminated by micropollutants, via heterogeneous photocatalysis.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, 2,4-D herbicide, dichlorophenol, toxic effects.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar aos meus pais, Fernanda Lima e Evandro Abreu, que sempre me proporcionaram amor, educação e apoio aos meus estudos. Foram generosos e compassivos ao me darem todo suporte e palavras de incentivo para que eu concluísse o curso de Engenharia Química. Obrigada por sempre terem acreditado em mim, até nos momentos em que eu não acreditei. Obrigada por me ajudarem a ser uma pessoa melhor e por me ensinarem tanto sobre a vida e como viver. Acima de tudo, agradeço pela dedicação de me proporcionarem o que nunca tiveram e pelo inesgotável apoio que continuam dando aos meus infinitos sonhos. Sem vocês eu jamais teria conseguido chegar até aqui! Eu amo vocês!

Essa pesquisa eu dedico totalmente à minha vó Cidinha (in memorian), que sempre me apoiou nos meus sonhos e projetos. Obrigada por ter me ensinado a contemplar os problemas que surgiram no meu caminho, e por ter me mostrado, mesmo que inconscientemente, que nada é controlável, apenas a impermanência é a harmonia nos caminhos naturais da vida. Você sempre quis e sempre fez de tudo para que meus desejos se tornassem possíveis, por isso, a minha coragem é sua, porque você foi, para mim, a mulher mais corajosa do mundo.

Às minhas tias Flávia, Renata e Rejane que sempre foram grandes motivadoras em minha vida. Obrigada por todo carinho e amor que me deram e por terem me acompanhado em momentos difíceis durante essa jornada. Agradeço todas as nossas vivências, memórias e acima de tudo, por serem exemplos de mulheres incríveis e fortes. Vocês foram fundamentais para que eu cumprisse mais essa etapa da minha vida.

A minha família, meus tios Roberto, Cherrales, Betânia, João Paulo e Toni. Aos meus tios-avós Luís e Dinha e a minha irmã Maria Clara. Agradeço por todo acolhimento e o apoio incondicional neste e em todos os anos intensos que vivi na Universidade. As palavras não podem expressar a quão grata sou a todos vocês.

Ao meu grande irmão da vida, Du, gratidão por estar comigo ao longo desses anos de amizade. Você que sempre foi partilha e acolhimento para todos os momentos em minha trajetória; dando apoio para as minhas sanidades e insanidades. Você proporcionou a oportunidade de viver longe de casa, mas em família. Obrigada por toda generosidade e compaixão.

A minha melhor amiga e irmã de alma, Brenda, por toda a vivência nesses anos em João Pessoa, você é um grande encontro nessa existência. Obrigada por toda sintonia, companheirismo, cumplicidade e fortalecimento nas adversidades *samsáricas*. Com você

aprendi que a compaixão, a generosidade e a amorosidade são o que mais temos de precioso a serem oferecidos às outras pessoas. Irei lembrar eternamente de todas nossas vivências nesses ciclos experienciados; foi um presente compartilhar esses anos contigo. Você sempre terá um lugar muito marcante em minha vida.

A minha querida orientadora Vivian Stumpf, por me orientar gentilmente na criação desta pesquisa, proporcionando importantes conselhos tanto para pesquisa, quanto para a vida. Obrigada por todo acolhimento na minha trajetória acadêmica e também por ser um exemplo de mulher e professora, que evidentemente passou a ser a minha maior inspiração para seguir a jornada à docência. Obrigada a todos os professores e professoras que igualmente me inspiraram durante o curso e ao longo da minha história.

Aos meus amigos Arthur, Mariana, Piêtra, Mylenna, Gilvan, João Pedro, Jéssica, Renata, Eugênia e Rebeca que me apoiaram e estiveram ao meu lado durante esta caminhada, que muitas vezes compartilhei momentos de tristezas, alegrias, angústias e ansiedade, mas que sempre se fizeram presentes, me ajudando. Amo vocês!

Agradeço aos meus amigos Giovanna, Netto e Lucas pelo companheirismo durante esse percurso, por estarem comigo nos períodos difíceis da graduação, por nossas conversas e risadas que mantiveram a minha sanidade durante esse tempo.

Ao LACQUA, por ter sido um espaço de grande desenvolvimento pessoal e acadêmico e por ter me proporcionado conhecer amigos e grandes companheiros de pesquisa, que me ajudaram tanto. A Arthur, Elton, Islanny, Malu e Ana, obrigada por tudo!

Por último, obrigada a todos os seres que cruzaram meu caminho ao longo de todos esses anos.

LISTA DE ABREVIATURAS

2,4 - DCF – 2,4-diclorofenol

2,4,5-T – Ácido 2,4,5-Triclorofenoxiacético

2,4-D – Ácido 2,4-diclorofenoxiacético

BC – Banda de condução

BV – Banda de valência

DL₅₀ – Dose letal 50

DNA – Ácido Desoxirribonucleico

DRX – Difração de Raio X

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

L-H – Langmuir-Hinshelwood

M-O – Metal-Oxigênio

PCF – Pentaclorofenol

pH – Potencial hidrogeniônico

POA's – Processos oxidativos avançados

UV-Vis – Ultravioleta visível

ZnO – Óxido de Zinco

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Concentrações de 2,4-D na água doce superficial brasileira e vendas acumuladas entre 2009 e 2018.

Figura 2 – Fórmula estrutural do 2,4-D.

Figura 3 – Fórmula estrutural do 2,4-diclorofenol.

Figura 4 – Grau de dissociação do 2,4-D (α_0 composto não dissociado; α_1 composto apresentando dissociação).

Figura 5 – Mecanismo de ativação de um semicondutor e das reações nos sítios ativos.

Figura 6 – Reações envolvidas na formação da resina polimérica através do método Pechini.

Figura 7 – Fração de sítios ocupados, Θ_A , versus concentração da espécie A (isoterma de adsorção de Langumir).

Figura 8 – (I) Mecanismo de Eley-Rideal, (II) Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

Figura 9 – Equipamento utilizado para realização dos experimentos.

Figura 10 – Curva de calibração do herbicida 2,4-D.

Figura 11 – Reator artificial UV-Vis utilizado para as reações fotocatalíticas.

Figura 12 – Difratoograma do óxido de zinco.

Figura 13 – Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) do catalisador ZnO.

Figura 14 – Espectrofotometria no UV-Visível do ZnO.

Figura 15 – Percentual de degradação e remoção do 2,4-D em função de diferentes processos ($C_{\text{catalisador}} = 1,25 \text{ g. L}^{-1}$; branco = sem catalisador, $C_{\text{herbicida}} = 44,8 \text{ mg L}^{-1}$; pH inicial = 5,8).

Figura 16 – Cinéticas de fotodegradação do 2,4-D com ZnO ($C_{\text{herbicida}} = 48,7 \text{ mg. L}^{-1}$; $C_{\text{catalisador}} = 0,8 \text{ g. L}^{-1}$; radiação solar = $1920,5 \text{ kJ m}^{-2}$).

Figura 17 – Cinéticas de fotodegradação 2,4-D variando-se a concentração de catalisador entre $0,3 \text{ g. L}^{-1}$ e $1,2 \text{ g. L}^{-1}$. ($C_{\text{herbicida}} = 47,8 \text{ mg. L}^{-1}$, radiação solar = $1623,25 \text{ kJ m}^{-2}$).

Figura 18 – Cinéticas de fotodegradação do herbicida 2,4-D variando-se a concentração de herbicida e sob taxas de radiação diferentes.

Figura 19 – (a) Espectro de varredura do 2,4-D. (b) Espectro de varredura do ZnO.

Figura 20 – Varreduras de absorção do 2,4-D variando-se a concentração inicial de 2,4-D entre 10 mg. L^{-1} e 58 mg. L^{-1} . ($C_{\text{catalisador}} = 0,8 \text{ g.L}^{-1}$, pH= 5,6 e radiação= $2692,8 \text{ kJ m}^{-2}$).

Figura 21 – Cinéticas de fotodegradação 2,4-D variando-se a concentração inicial de 2,4-D entre 10 mg L^{-1} e 58 mg L^{-1} . ($C_{\text{catalisador}} = 0,8 \text{ g.L}^{-1}$, pH= 5,6 e radiação= $2692,8 \text{ kJ m}^{-2}$).

Figura 22 – Taxa de imobilidade (%) de náuplios de *A. franciscana*, em função da concentração de herbicida 2,4-D, após 24 e 48h de exposição.

LISTA DA QUADROS

Quadro 1 – Etapas do modelo de Langmuir- Hinshelwood através das reações químicas.

Quadro 2 – Influência dos parâmetros operacionais.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valor de pH e demais parâmetros utilizados nos estudos cinéticos para o mecanismo de reação.

Tabela 2 – Comparativo entre constante cinética e percentual de degradação das amostras avaliadas em diferentes pHs.

Tabela 3 – Concentrações de catalisador utilizadas nos estudos cinéticos para o mecanismo da reação.

Tabela 4 – Dados cinéticos obtidos para a fotodegradação do herbicida 2,4-D variando-se a concentração de catalisador entre 0,3 g L⁻¹ e 1,2 g L⁻¹.

Tabela 5 – Concentrações iniciais de herbicida 2,4-D utilizadas nos estudos cinéticos para o mecanismo da reação.

Tabela 6 – Dados cinéticos obtidos para a fotodegradação do herbicida 2,4-D variando-se a concentração de herbicida sob radiação solar.

Tabela 7 – Dados cinéticos obtidos para a fotodegradação do herbicida 2,4-D variando-se a concentração de herbicida sob radiação artificial UV-Vis.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVOS.....	17
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1 ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D)	18
3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS.....	20
3.2.1 Fotocatálise heterogênea.....	21
3.3 MÉTODO PECHINI.....	22
3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	24
3.5 AVALIAÇÃO CINÉTICA DA REAÇÃO QUÍMICA.....	26
3.6 DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE DA LUZ.....	29
3.7 USO DE ORGANISMO MODELO PARA AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS DO 2,4-D À VIDA AQUÁTICA.....	31
4. METODOLOGIA	33
4.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZINCO PELO MÉTODO PECHINI MODIFICADO.....	33
4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	33
4.2.1 Difração de raios x (DRX)	33
4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	33
4.2.3 Espectrofotometria Eletrônica na Região do UV-Visível.....	34
4.3 ENSAIOS DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA.....	34
4.3.1 Ensaios de atividade catalítica sob radiação solar.....	34
4.3.2 Ensaios de atividade catalítica sob radiação artificial UV-Vis.....	38
4.4 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO 2,4-D EM <i>Artêmia franciscana</i>	39
4.4.1 Materiais.....	39
4.4.2 Eclosão dos cistos de <i>Artêmia franciscana</i>.....	39
4.4.3 Toxicidade aguda do 2,4-D em larvas de <i>A. franciscana</i>	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	41
5.1.1 Difração de raios x (DRX).....	41
5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	41
5.1.3 Espectrofotometria Eletrônica na Região do UV-Visível.....	42
5.2 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS	43
5.2.1 Ensaios de atividade catalítica sob radiação solar.....	43
5.2.1.1 Ensaios fotocatalíticos preliminares.....	43
5.2.1.2 Determinação da melhor faixa de pH.....	44

5.2.1.3 Determinação da melhor concentração de catalisador.....	46
5.2.1.4 Determinação da melhor concentração de herbicida 2,4-D.....	48
5.2.2 Ensaios de atividade catalítica sob radiação artificial UV-Vis.....	50
5.3 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA DO 2,4-D EM LARVAS DE <i>A. franciscana</i>	
5400000	
6. CONCLUSÕES	56
REFERÊNCIAS.....	57

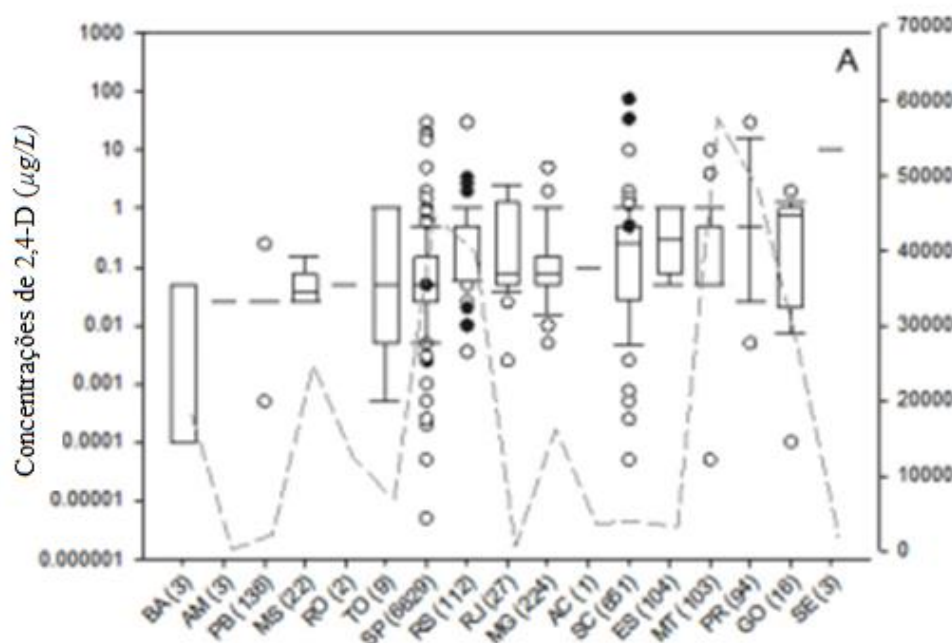
1 INTRODUÇÃO

Uma enorme quantidade de contaminantes chega às águas superficiais através de diferentes fontes (QUADRA *et al.*, 2019), e a poluição da água tornou-se uma das principais questões ambientais a nível mundial. Pesticidas, que incluem uma extensa quantidade de produtos químicos utilizados para repelir e controlar as pragas (por exemplo, herbicidas, inseticidas, fungicidas) são normalmente encontrados nos ecossistemas aquáticos (BONIFACIO E HUED, 2019). Os estudos indicam que a utilização de pesticidas irá aumentar ao longo dos anos para apoiar o crescimento populacional, que atingirá provavelmente 9 mil milhões de pessoas em 2050 (VERGER E BOOBIS, 2013).

O Brasil tem um clima favorável para a produção agrícola extensiva, impulsionada pela enorme procura de alimentos tanto em escala nacional como mundial (CAMARGO *et al.*, 2017). O país é, portanto, o segundo maior exportador mundial de produtos agrícolas. Entretanto, essa procura alimentar induz uma grande utilização de herbicidas no Brasil (IBAMA, 2020). Mais de 90% dos agricultores brasileiros são dependentes de pesticidas (ANDV, 2009) e o país é o quinto maior consumidor mundial de pesticidas (WORLDDATLAS, 2018), representando aproximadamente 20% da sua utilização global (ALBUQUERQUE *et al.*, 2016). O 2,4-D é o segundo pesticida mais utilizado no Brasil, embora tenha um nível toxicológico elevado (ANVISA (2016)) e é bastante aplicado em todo o mundo (LOZANO *et al.*, 2018).

De acordo com a Figura 1 é possível visualizar as concentrações de 2,4-D na água doce superficial brasileira e vendas acumuladas entre 2009 e 2018. Assim, o estado de Sergipe mostrou o valor mediano mais alto de 2,4-D ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$), mas foi o 15º em vendas acumuladas (1647,23 ton). Por outro lado, a Bahia teve a concentração mais baixa de 2,4-D ($0,0001 \mu\text{g.L}^{-1}$), mas foi a 7ª em vendas acumuladas (18,310,19 ton). A maior concentração identificada em água doce superficial foi encontrada no estado de Santa Catarina ($74,5 \mu\text{g.L}^{-1}$), o 11º estado em vendas acumuladas (3914,62 toneladas). Esta concentração foi encontrada perto de pequenas cidades localizadas em zonas rurais, geralmente relacionadas com zonas agrícolas (PINHEIRO *et al.*, 2010). As concentrações de 2,4-D no Brasil são semelhantes às encontradas noutros países, tais como Canadá ($1,68 \mu\text{g.L}^{-1}$; METCALFE *et al.*, 2019), Argentina ($0,99 \mu\text{g.L}^{-1}$; PÉREZ *et al.*, 2017), França ($0,2 \mu\text{g.L}^{-1}$ BOTTA *et al.*, 2012), e Espanha ($0,024 \mu\text{g.L}^{-1}$ BOTTA *et al.*, 2012).

Figura 1- Concentrações de 2,4-D na água doce superficial brasileira e vendas acumuladas entre 2009 e 2018.



Fonte: Adaptado de Brovini *et al.* (2020).

Além disso, o ácido diclorofenoxiacético causou mortalidade por microalgas (LOZANO *et al.*, 2018), reduziu a sobrevivência e reprodução de micro crustáceos (HOUSSOU *et al.*, 2018), além de afetar cromossomicamente o DNA de peixes (RUIZ de ARCAUTE *et al.*, 2016).

Nesse contexto, vários métodos de tratamentos foram utilizados para a remoção e/ou degradação do 2,4-D de soluções aquosas, incluindo métodos físico-químicos (como a adsorção e a coagulação) (NJOKU *et al.*, 2014; JUNG *et al.*, 2013; DING *et al.*, 2012), a degradação biológica (KA *et al.*, 1994) e a oxidação e redução química (PIERA *et al.*, 2000; TSYGANOK *et al.*, 1998). E dentre os POAs, se destaca a fotocatalise heterogênea, por ser considerada uma boa alternativa, uma vez que apresenta tecnologia limpa e com elevada eficiência de degradação de compostos orgânicos tóxicos.

Portanto, o propósito deste trabalho foi sintetizar o óxido de zinco (ZnO) através do método Pechini, e avaliar sua eficiência na degradação do 2,4-D em meio aquoso, utilizando radiação solar e radiação artificial UV-Vis, além de avaliar os efeitos tóxicos do herbicida 2,4-D, sobre *artêmia franciscana*, a fim de validar o processo de fotocatalise heterogênea solar na degradação desse contaminante.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é sintetizar e avaliar a eficiência, em fotocatalise heterogênea, do catalisador óxido de zinco (ZnO), na degradação do ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) e avaliar os efeitos tóxicos desse micropoluente emergente.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

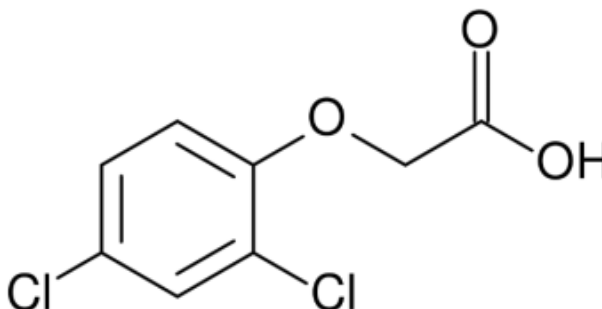
- Sintetizar o óxido de zinco (ZnO) através de uma versão modificada do método Pechini (também conhecido como método Sol-gel);
- Caracterizar a amostra sintetizada do catalisador pelas técnicas de DRX, FTIR, e reflectância difusa UV-Vis;
- Avaliar a eficiência do catalisador produzido na degradação do herbicida 2,4-D a partir de fotocatalise heterogênea utilizando radiação solar e lâmpada artificial UV-Vis;
- Fazer uma avaliação da cinética de degradação do herbicida 2,4-D por fotocatalise heterogênea.
- Avaliar os efeitos tóxicos do herbicida 2,4-D sobre *Artêmia franciscana*, a fim de validar o processo de fotocatalise heterogênea, na degradação desses contaminantes.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D)

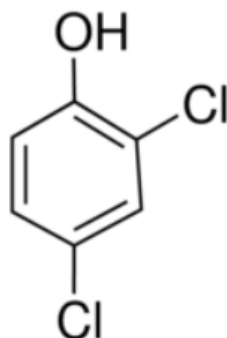
Dentre as classes de agrotóxicos existentes no mercado, os herbicidas são os que mais predominam seguidos dos pesticidas, inseticidas e fungicidas (HERNÁNDEZ *et al.*, 2013). Dentre os herbicidas, o 2,4-D se apresenta como segundo ingrediente ativo mais utilizado no Brasil, segundo o Ibama. Entretanto, no meio ambiente, o ácido 2,4-diclorofenoxiacético tende a permanecer na água e a não adsorver ao solo. E trata-se de um composto orgânico sintético que possui uma massa molar de 224,01g/mol, dois átomos de cloro nas posições 2 e 4 do anel aromático e ligado ao carbono alfa do ácido acético (MACHADO, 2004), conforme a Figura 2.

Figura 2- Fórmula estrutural do 2,4-D.



Fonte: *National Center for Biotechnology Information* (2019).

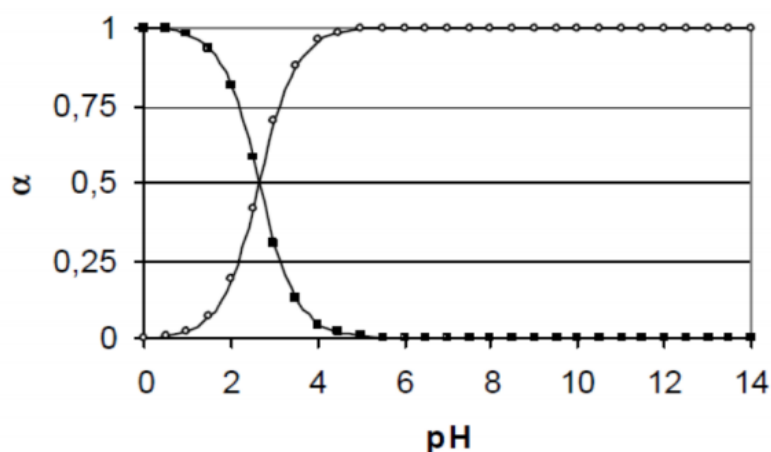
É um herbicida hormonal (AREFIEVA *et al.*, 2015), auxínico de ação sistêmica e é amplamente utilizado para o controle de ervas daninhas em culturas de grãos de cereais (FUSCO *et al.*, 2017). O herbicida 2,4-D é um ácido orgânico, com pKa 2,6, e possui uma solubilidade de 45 g.L⁻¹ em água. Este herbicida é cancerígeno e acarreta danos ao fígado e ao coração. Ataca o sistema nervoso central, provocando convulsões. Sua dose letal (DL₅₀) oral é de 370 mg.kg⁻¹ (em coelhos) e por via derme é de 1400 mg.kg⁻¹ (em camundongos) (VIEIRA *et al.*, 1999). Tem sido relatado como seu principal produto de degradação o 2,4-diclorofenol (2,4-DCF), figura 3, considerado mais tóxico do que o herbicida (MACÍAS-TAMEZ *et al.*, 2017).

Figura 3-Fórmula estrutural do 2,4-diclorofenol.

Fonte: *National Center for Biotechnology Information* (2019).

Não é recente a larga aplicação do 2,4-D. Desde a Guerra do Vietnã, quando foi usado pela força aérea norte-americana como agente desfolhante, junto com o ácido 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T) e o pentaclorofenol (PCF), formando o “agente laranja”. Esse defensivo vem substituindo a capina manual e mecânica, diminuindo a mão-de-obra e resultando no aumento da produtividade agrícola (AMARANTE JÚNIOR; SANTOS; NUNES, 2003).

Em condições ambientais, o 2,4-D e alguns dos seus derivados são sólidos cristalinos, solúveis em água, enquanto 2,4-D-isopropil é um líquido incolor, insolúvel em água. A solubilidade deste herbicida em água é apresentada por Vieira et al. como 45 g.L⁻¹, entretanto, outros autores reportam solubilidade de 311mg L⁻¹ em pH 1 e 25°C (BRITISH CROP PROTECTION COUNCIL, 1994). Esta diminuição de solubilidade em pH extremamente ácido se deve à formação da espécie não dissociada. O grau de dissociação do herbicida em função do pH pode ser observado na Figura 4 (AMARANTE JR *et al.*, 2002).

Figura 4- Grau de dissociação do 2,4-D (α_0 composto não dissociado; α_1 composto apresentando dissociação).

Fonte: Amarante Jr *et al.* (2002).

Assim, é possível perceber que em pH inferior a 2,64, grande parte do 2,4-D se apresenta protonado, enquanto, em pH igual a 2,64, tem-se 50% das moléculas dissociadas e, acima desse valor de pH, têm-se a forma aniônica dissociada.

O 2,4-D é um herbicida altamente ionizável, logo seus resíduos são fracamente ligados aos componentes do solo e podem facilmente contaminar os corpos d'água superficiais pelo escoamento ou infiltrar-se nos aquíferos das águas subterrâneas (DING *et al.*, 2012). A toxicidade do 2,4-D em organismos não-alvo tem sido alvo de diversos estudos, sendo relatada como uma substância capaz de danificar órgãos humanos, como fígado e rim (LEMUS *et al.*, 2008). Em trabalho que verifica a exposição do herbicida 2,4-D em larvas de peixe zebra, foi relatado que o 2,4-D alterou o perfil enzimático relacionado com stress oxidativo, e induziu danos no fígado (MARTINS *et al.*, 2021).

Segundo a CABRAL, E. R. *et al* (2018), os principais efeitos observados, com relação à toxicidade dos agrotóxicos e em especial, o 2,4-D, nos seres humanos se manifestam como sintetizado abaixo:

- O 2,4-D causa alterações genéticas, malformações de embriões, neurotoxicidade, alterações hematológicas, distúrbios metabólicos e desregulação hormonal, além dos efeitos agudos (CABRAL, E. R. *et al.*, 2018, p.1)
- As intoxicações por exposições aos agrotóxicos resultam em uma interação complexa entre as características do agrotóxico e a exposição ao produto. A exposição prolongada aos produtos agrotóxicos e ciclos de intoxicação aguda pode ocasionar uma intoxicação subaguda e crônica, com danos irreversíveis. (CABRAL, E. R. *et al.*, 2018, p.1)

Além dos problemas citados, muitos herbicidas são consideravelmente resilientes, sendo de difícil degradação por meio de processos convencionais e biológico.

3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS

Os processos oxidativos avançados se baseiam na geração de radicais livres para realizar a oxidação de um substrato, geralmente o radical hidroxil ($\bullet\text{OH}$), uma forte espécie oxidante de baixa seletividade que ataca compostos orgânicos ao se adicionar a duplas ligações ou ao abstrair átomos de hidrogênio, o que forma radicais orgânicos que reagem com o oxigênio do sistema de maneira contínua, em um processo que pode resultar em espécies mais simples como CO_2 e H_2O (FIOREZE *et al.*, 2014). As principais características do radical hidroxila são: tempo

de vida curto, poderoso oxidante com alto poder de reação, é um reagente não seletivo e onipresente na natureza, possui caráter eletrofílico, é fácil de produzir e é possível controlar a cinética da reação (OPPENLANDER, 2007).

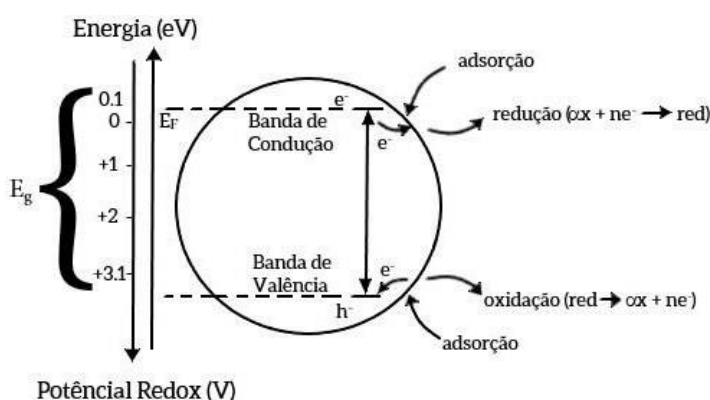
Dentre os tipos de POA's, merecem destaque a fotólise, fotocatálise e os processos fenton. Todos eles apresentam como ponto em comum a participação do radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), altamente reativo e que é capaz de gerar reações em cadeia, sendo muito utilizado em tratamento de águas contaminadas como indicador de processos de purificação (ARAÚJO *et al.*, 2016).

3.2.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea é um processo que utiliza de radiação UV-Visível, natural ou artificial, para a ativação de um sólido semiconductor, originando sítios redutores e oxidantes na superfície do catalisador.

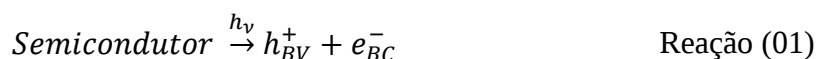
À medida que um semiconductor recebe fótons com energia igual ou superior à de seu band gap, os elétrons em sua banda de valência saltam para a sua banda de condução, gerando dois sítios, um sítio redutor, com excesso de carga negativa, e concomitantemente um sítio oxidante, com vacância de elétrons. Nesses sítios, compostos adsorvidos na superfície do catalisador, água, hidroxilas superficiais, compostos orgânicos e inorgânicos, por exemplo, podem interagir por reações de redução e oxidação, como apresentado na Figura 5.

Figura 5- Mecanismo de ativação de um semiconductor e das reações nos sítios ativos.



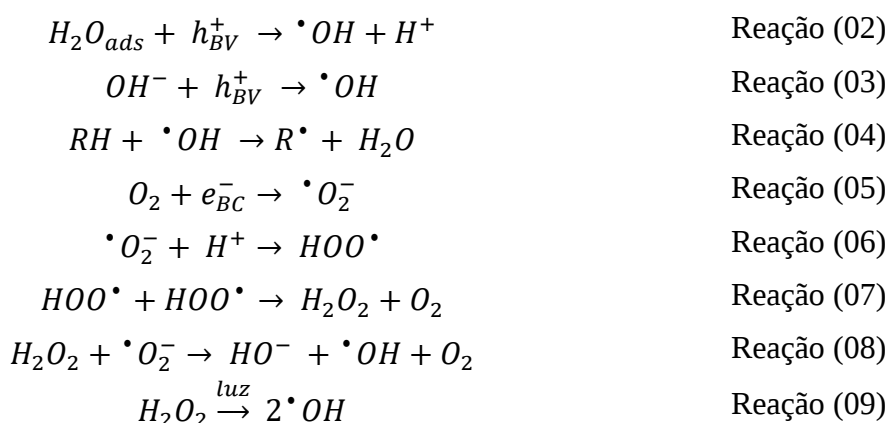
Fonte: Barreto (2018).

Em termos químicos, a fotoativação do semiconductor gera um par elétron/lacuna, conforme Reação 01.



A formação do par elétron/lacuna pode acarretar a movimentação das cargas para a superfície do catalisador, criando sítios oxidantes e redutores, que são capazes de degradar uma grande variedade de matéria orgânica. A lacuna criada possui potencial elevado a ponto de ocorrer a formação dos radicais hidroxila a partir de moléculas de H₂O (Reação 02) que são adsorvidas na superfície do catalisador e/ou por hidroxilas superficiais (FRANÇA, 2011). O oxigênio pode capturar o elétron da banda de condução do semiconductor, acarretando a formação do radical superóxido (O₂^{•-}) (Reações 03 e 04), capaz de oxidar compostos orgânicos a partir da fotoativação do catalisador (CHONG *et al.*, 2010).

A formação do radical superóxido desencadeia uma série de reações que levam à formação do peróxido de hidrogênio (Reação 07) e sua posterior decomposição em produtos da reação (Reações 08 e 09) (CHONG *et al.*, 2010; FRANÇA, 2011; KOSERA, 2017).

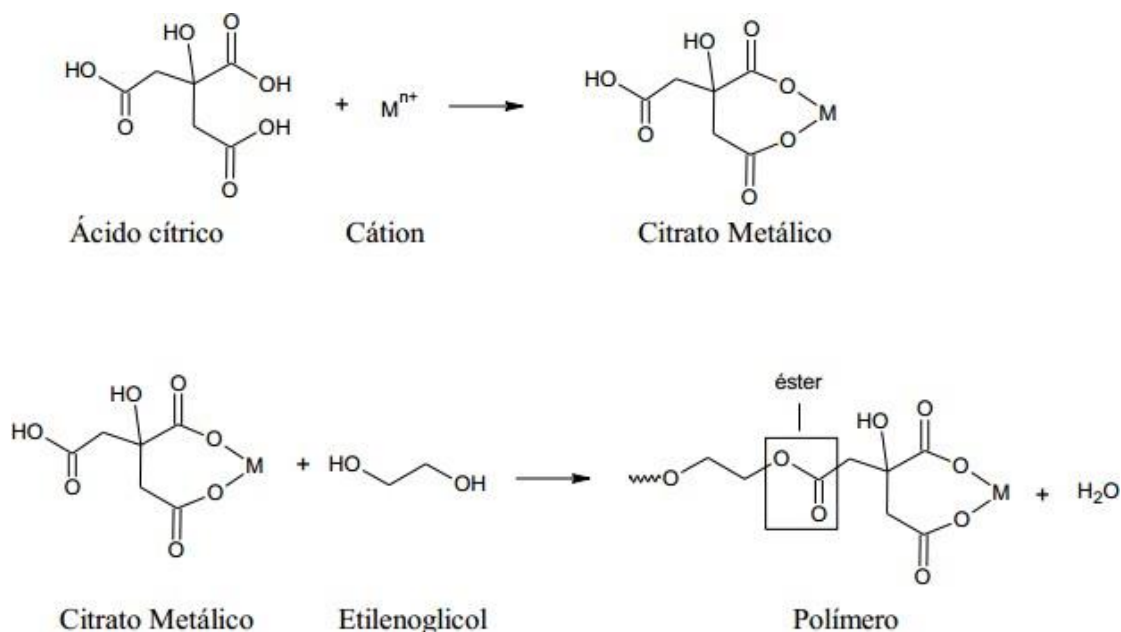


3.3 MÉTODO PECHINI

Para a síntese do catalisador citado nesse trabalho, foi utilizado o método Pechini ou método dos precursores poliméricos, que consiste na formação de um quelato de cátions, que podem ser cloretos, carbonatos, hidróxidos, isopropóxidos e nitratos. Estes, por sua vez, são misturados através de um ácido policarboxílico, que normalmente é o ácido cítrico. Posteriormente a mistura, é formada uma resina polimérica intermediária produzida pela poliesterificação entre o ácido policarboxílico e um álcool polihidróxido, que geralmente é o etilenoglicol (PECHINI, 1967).

O método Pechini é considerado uma variação do método sol-gel, já que nos dois métodos de síntese são obtidos um gel ou uma resina polimérica a partir de precursores orgânicos (GONÇALVES JÚNIOR *et al.*, 2006). As reações envolvidas na formação da resina podem ser vistas na Figura 6.

Figura 6- Reações envolvidas na formação da resina polimérica através do método Pechini.



Fonte: Oliveira (2013).

Inicialmente é realizada uma solução do sal (fonte de cátion) no ácido. Posteriormente, adiciona-se o óxido que servirá como precursor metálico e aguarda-se a homogeneização da solução a uma temperatura entre 70 °C e 80 °C (BRITO, 2009).

Em seguida, essa solução será misturada a um álcool polihidroxilado (o mais comum é o etilenoglicol) e submetida a aquecimento em temperaturas que podem variar entre 120 °C e 250 °C. Nesta etapa, o álcool esterifica as moléculas complexadas e não-complexadas do ácido carboxílico gerando água, que será removida através da evaporação. Sabendo-se que tanto o ácido como o álcool são polifuncionais, ocorre a formação de uma resina polimérica onde os cátions quelatos ficam distribuídos ao longo da sua estrutura molecular, sendo essa uma das grandes vantagens do método, pois, a distribuição atômica dos cátions garante grande homogeneidade ao pó que será obtido (RIBEIRO, 2011; BRITO, 2009).

Assim, a resina formada passa por um tratamento térmico conhecido por pirólise, que consiste no aquecimento da amostra a temperaturas na faixa de 200~400 °C (a depender do óxido estudado e tempo de aquecimento) no intuito de provocar o colapso do polímero e o mesmo ser carbonizado (BRITO, 2009). Após a pirólise, ocorre a desaglomeração do material em almofariz e peneiramento.

O aquecimento da resina provoca a ruptura do polímero (combustão de parte da matéria orgânica), resultando na formação do pó precursor, um material semi-carbonizado de cor

escura. Em seguida, um tratamento térmico conhecido como calcinação é realizado para a eliminação do material orgânico e a obtenção da fase desejada (BRAGA *et al.*, 2014).

Uma das grandes vantagens de se utilizar o método Pechini é a homogeneidade na distribuição dos cátions metálicos durante a síntese, se dando principalmente pela maneira que os cátions quelados se distribuem em sua estrutura molecular. Além disso, catalisadores produzidos através desse método geralmente possuem tamanho de partícula reduzido e elevada área específica (BRITO, 2009).

3.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A equação isotérmica de Langmuir permite estimar semiquantitativamente as proporções relativas de moléculas e/ou dissociar as espécies presentes na superfície catalítica. (LODDO *et al.*, 2019).

Na obtenção de isothermas de Langmuir, vários aspectos do sistema de adsorção foram pressupostos nas deduções: (1) a superfície sólida é uniforme e consiste em locais equivalentes que podem ser ocupados por apenas uma espécie; (2) a energia de uma espécie adsorvida é a mesma em qualquer lugar na superfície; (3) a quantidade máxima de adsorbato corresponde à formação de uma monocamada na superfície; (4) o equilíbrio entre as espécies na fase fluida e o adsorbato é dinâmico; (5) quando uma espécie colide com a superfície e atinge um sítio vazio, ela é adsorvida. (LODDO *et al.*, 2019).

Sendo S o sítio ativo para quimissorção no catalisador sólido com uma concentração superficial $[S]$, pode-se expressar a adsorção associativa de uma espécie A da seguinte maneira:



Onde AS corresponde a A quimissorvido na superfície sólida, e k_{ads} e k_{des} são as constantes cinéticas de adsorção e dessorção, respectivamente. Assim, a lei de velocidade da adsorção pode ser escrita da seguinte forma:

$$r = k_{ads} [A] \cdot [S] - k_{des} [AS] \quad \text{Equação (1)}$$

No equilíbrio, a taxa líquida de adsorção deve ser zero, desse modo, a relação de equilíbrio é:

$$K_{ads} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = \frac{[AS]}{[A] \cdot [S]} \quad \text{Equação (2)}$$

É possível definir a fração de sítios ocupados, Θ_A , como a razão entre os sítios ocupados por A e os sítios totais de adsorção da superfície. Sendo $[S]_T$ o número de todos os sítios de adsorção (vazios e ocupados), pode-se dizer que:

$$[S]_T = [S] + [AS] \quad \text{Equação (3)}$$

Portanto,

$$\Theta_A = \frac{[AS]}{S_T} \quad \text{Equação (4)}$$

Sendo assim, combinando as equações (2), (3) e (4), teremos:

$$\frac{1}{\Theta_A} = \frac{S_T}{[AS]} = \frac{[S] + [AS]}{[AS]} = \frac{[S]}{[A \cdot S]} + 1 \quad \text{Equação (5)}$$

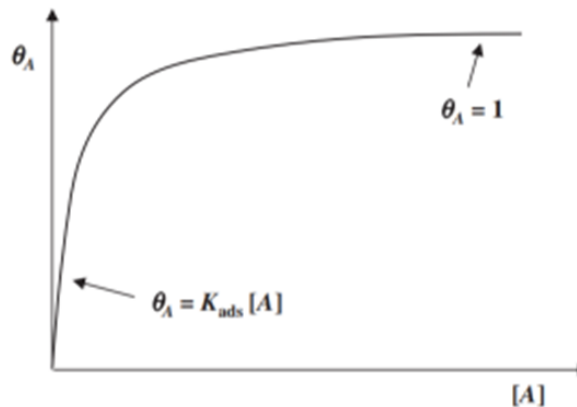
$$\frac{1}{\Theta_A} = \frac{1}{K_{ads}[A]} + 1 \quad \text{Equação (6)}$$

$$\frac{1}{\Theta_A} = \frac{1 + K_{ads}[A]}{K_{ads}[A]} \quad \text{Equação (7)}$$

$$\Theta_A = \frac{K_{ads}[A]}{1 + K_{ads}[A]} \quad \text{Equação (8)}$$

A equação 8, diz respeito a isoterma de adsorção de Langümir. A figura 7 mostra a tendência da fração de sítios ocupados versus a concentração da espécie A.

Figura 7- Fração de sítios ocupados, Θ_A , versus concentração da espécie A (isoterma de adsorção de Langumir).



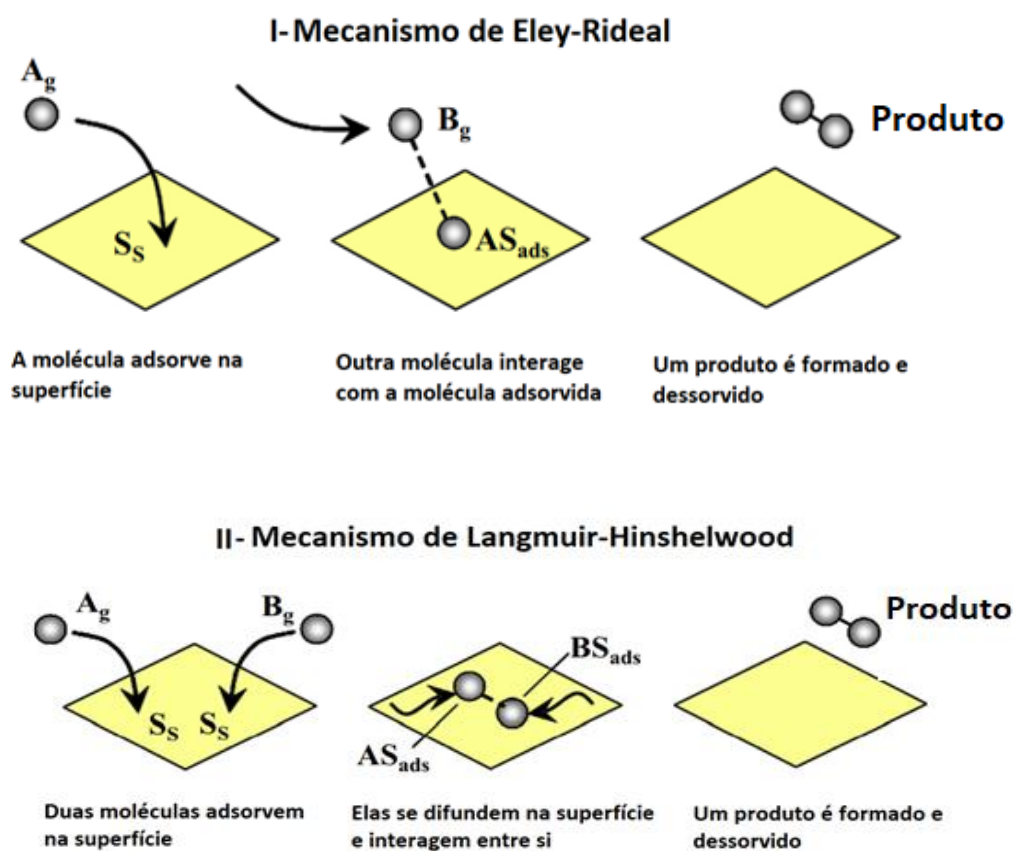
Fonte: Loddo *et al.* (2019).

3.5 AVALIAÇÃO CINÉTICA DA REAÇÃO QUÍMICA

Estudos sobre adsorção e dessorção de espécies em superfícies ativas e sua interação entre si e com a superfície, determinaram diferentes mecanismos de reação.

A Figura 8, mostra os principais mecanismos de reação geralmente usados nos processos fotocatalíticos, que são eles: (I) mecanismo de Eley Rideal, (II) mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. (LODDO, *et al.*, 2019)

Figura 8- (I) Mecanismo de Eley-Rideal, (II) Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.



Fonte: Adaptado de Loddo *et al.* (2018).

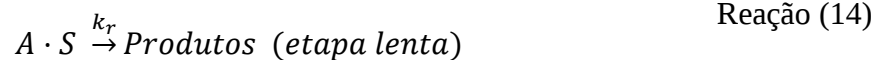
A Fig. 8 (I) mostra o mecanismo de Eley-Rideal. No mecanismo de Eley-Rideal, proposto em 1938, (RIDEAL; ELEY, 1950), apenas um dos reagentes é adsorvido na superfície, enquanto o outro reagente interage com as espécies adsorvidas diretamente da fase gasosa. E por fim, ocorre a dessorção do produto da reação, como mostrado nas Reações 11 e 12:



Para modelar a cinética de uma reação envolvendo moléculas adsorvidas na superfície de um catalisador, Hinshelwood (Hinshelwood, 1940) expandiu a ideia anterior de Langmuir, que originou a cinética "Langmuir-Hinshelwood". O modelo de Langmuir-Hinshelwood (Fig. 8 (II)), apresenta três etapas fundamentais: os reagentes são adsorvidos na superfície catalítica, então a reação ocorre e, por conseguinte há a dessorção dos produtos.

A maioria das reações fotocatalíticas heterogêneas segue o modelo cinético proposto por Langmuir-Hinshelwood, que pode determinar o comportamento da fotocatalise heterogênea. A ideia básica do modelo Langmuir-Hinshelwood é que todos os poluentes orgânicos persistentes sejam adsorvidos nos locais ativos da superfície do catalisador antes que a reação química ocorra. (SOLTANI *et al.*, 2013).

A abordagem de Langmuir-Hinshelwood, em sua forma mais simples assume uma reação relativamente rápida que alcança o equilíbrio de adsorção, seguida por uma única etapa de reação superficial lenta (etapa de determinação da taxa). Sendo assim:



E a taxa de reação, $-r_A$ é dada por:

$$-r_A = k_s \Theta_A \quad \text{Equação (9)}$$

Sabendo que Θ_A (isoterma de Langmuir) é:

$$\Theta_A = \frac{K_{ads} C_A}{1 + K_{ads} C_A} \quad \text{Equação (10)}$$

Substituindo a Eq. 10 na Eq. 9, obtemos a Eq. 11, que é a lei de velocidade global para um mecanismo de reação de sítio único.

$$-r_A = \frac{-dC_A}{dt} = \frac{k_s K_A C_A}{1 + K_A C_A} \quad \text{Equação (11)}$$

Onde:

- $-r_A$ é a taxa de reação;
- C_A é a concentração do reagente A;
- K_A é a constante de equilíbrio de adsorção de A na superfície do catalisador;

- k_s é a velocidade específica da reação superficial.

Quando a concentração de reagente (C_A) é muito pequena, K_A é desprezível em relação à unidade, de modo que a Eq. 11 pode ser transformada na Eq. 12:

$$r_A = \frac{-dC_A}{dt} \cong kC \quad \text{Equação (12)}$$

Onde:

- k é a constante cinética aparente de pseudo-primeira ordem

Integrando a velocidade de reação aproximada partindo de $t = 0$ e $C = C_0$, teremos como resultado a Eq. 13:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad \text{Equação (13)}$$

Nesta equação, C é a concentração de poluentes orgânicos persistentes durante o tempo de irradiação, t e C_0 é a concentração de equilíbrio dos POPs na solução no início da irradiação, ($t = 0$). Com isso, plotando um gráfico de $\ln \frac{C}{C_0}$ versus tempo de irradiação, obtém-se uma reta, e o valor de k pode ser obtido diretamente através de sua inclinação.

O valor de k é influenciado por diferentes variáveis e parâmetros da cinética das reações, que devem ser considerados simultaneamente. Para Giménez, Curcó e Marco (1997), alguns pontos devem ser levados em consideração: as características do meio reacional (pH e concentração dos reagentes), o catalisador (natureza do semiconductor e sua concentração), as condições fluidodinâmicas (vazão de alimentação do reagente e do oxigênio), as características do reator e o campo de radiação (radiação que chega ao fotorreator e os espectros de comprimento de onda).

O Quadro 1 detalha as etapas do modelo de Langmuir-Hinshelwood através das reações químicas. Essa abordagem consiste em primeiro supor uma sequência de etapas na reação, onde leis de velocidade são escritas para as etapas individuais, considerando que todas as etapas são reversíveis. Por fim, postula-se uma etapa limitante de velocidade, e as etapas que não são limitantes de velocidade são utilizadas para eliminar todos os termos dependentes da fração de cobertura. Uma vez que, essa modelagem considera a atividade da superfície em direção à adsorção, dessorção ou reação na superfície independentes da fração de cobertura; ou seja, a

superfície é essencialmente uniforme, para todas, desde que as etapas de reação sejam consideradas (FOGLER, 2009).

Quadro 1- Etapas do modelo de Langmuir- Hinshelwood através das reações químicas.

Etapas	Reação	Lei de velocidade supondo reação elementar
Adsorção de A	$A + S \rightleftharpoons A.S$ Reação (15)	$-r_A _{ADS} = k_A \left(C_a \cdot C_S - \frac{C_{A.S}}{K_A} \right)$ Equação (12)
Equilíbrio de adsorção de A	-	$-r_A _{ADS} = 0; C_{A.S} = k_A \cdot C_A \cdot C_S$ Equação (13)
Reação na superfície	$A.S \rightleftharpoons B.S + P$ Reação (16)	$-r_A _{RÇ} = k_s \left(C_{A.S} - \frac{C_{B.S}}{K_S} \right)$ Equação (14)
Dessorção	$B.S \rightleftharpoons B + S$ Reação (17)	$-r_A _{DES} = k_D \left(C_{B.S} - \frac{C_B \cdot C_S}{K_D} \right)$ Equação (15)
Balanco de sítios $C_t = C_S + C_{A.S} + C_{B.S}$		Equação (18)

Fonte: Fogler (2009).

3.6 DEPENDÊNCIA DA INTENSIDADE DA LUZ

Na maioria dos estudos cinéticos realizados nos últimos anos em reações fotocatalíticas, a taxa observada foi geralmente descrita por uma equação cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood. A equação a seguir mostra uma equação típica de taxa de pseudo-primeira ordem (LODDO *et al.*, 2019).

$$-r = k \frac{K_L C_L}{1 + K_L C_L} \quad \text{Equação (19)}$$

Entretanto, nem k nem K_L podem ser considerados parâmetros da cinética da reação intrínseca. De fato, ambos os parâmetros dependem dos fótons absorvidos, diretamente relacionados à intensidade da radiação incidente. Inicialmente, apenas k era considerado dependente da luz incidente (HOFFMANN *et al.*, 1995; MILLS *et al.*, 1997; OLLIS *et al.*, 1989; FOX *et al.*, 1993; TURCHI *et al.*, 1990), mas agora é aceito também que K_L é dependente da intensidade da luz (OLLIS, 2005; EMELINE *et al.*, 2000, 2005; XU *et al.* 2000, MARTYNOV *et al.*, 2000; MILLS *et al.*, 2005). Diferentes relações foram propostas para a dependência da intensidade da luz; Emeline *et al.* propuseram as seguintes com base nos mecanismos Eley-Rideal e Langmuir-Hinshelwood (EMELINE *et al.*, 2000, 2005; MILLS *et al.*, 1999, 2006).

$$k_{ER} = a \cdot I \quad \text{Equação (20)}$$

$$K_{ER} = \frac{b}{a} \cdot I \quad \text{Equação (21)}$$

$$k_{LH} = \frac{a \cdot I}{e + d \cdot I} \quad \text{Equação (22)}$$

$$K_{LH} = \frac{(e + d \cdot I)K_{ads}}{d \cdot I} \quad \text{Equação (23)}$$

No qual I é a intensidade da luz incidente, K_{ads} é a constante de adsorção de Langmuir determinada no escuro, a, b, d e e são constantes. Verificou-se que os valores de $1/K_{LH}$ são proporcionais aos valores de k_{LH} (ou seja, eles se encaixam em uma linha reta que passa pela origem dos eixos). Esse comportamento foi encontrado para a fotodegradação do fenol, mas os dados coletados com o uso do 4-clorofenol mostraram uma linha reta com interceptação positiva. (LODDO *et al.*, 2019).

Esse fato pode ser explicado considerando-se que a etapa de adsorção/dessorção do substrato principal, S, em condições pseudo-estacionárias, pode ser influenciada pela oxidação processo (OLLIS, 2005):



A Eq. 24 implica a reação de S_{ads} com radicais hidroxila, cuja produção depende da intensidade da luz incidente. Então:

$$k_{LH} = \alpha \cdot I^\beta \quad \text{Equação (24)}$$

onde α é uma constante de proporcionalidade e β é um parâmetro que varia de 1 a 0,5 sob irradiação de baixa e alta intensidade, respectivamente.

O número de parâmetros cinéticos é uma característica importante para as leis de velocidades das reações. Um número menor é apreciável porque evita o ajuste excessivo, mas concomitantemente a lei deve ser capaz reproduzir satisfatoriamente todas as características essenciais da reação. (LODDO *et al.*, 2018)

As modelagens descritas acima nos ajudam a entender que a principal diferença entre um fotoreator e um reator químico é a presença de fótons, que podem ser considerados como reagentes imateriais com a função de gerar pares de elétrons-lacunas em sistemas heterogêneos.

Além disso, a taxa de reação de um processo fotocatalítico depende da intensidade da luz. (LODDO *et al.*, 2019).

3.7 USO DE ORGANISMOS MODELO PARA AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS DO 2,4-D À VIDA AQUÁTICA

Os dados atuais mostram que as concentrações estimadas de 2,4-D em ambientes de água doce variam entre 4 e 24 $\mu\text{g/L}$, atingindo até 4000 $\mu\text{g/L}$ em áreas circundantes de sítios de aplicação (BORGES *et al.*, 2004; DEHNERT *et al.*, 2019). A sua meia-vida em água é aproximadamente 15 dias, chegando a atingir 300 dias, dependendo dos parâmetros físico-químicos da água e outras condições ambientais (DEHNERT *et al.*, 2019; GAAIED *et al.*, 2019).

Os processos oxidativos avançados, como a fotocatalise heterogênea solar, baseiam-se na geração e no uso de radicais livres, que são eficazes na degradação desse tipo de contaminante. Porém, a fim de avaliar a efetiva degradação e mineralização do contaminante pelo processo de fotocatalise heterogênea solar, é fundamental a realização dos ensaios de (eco)toxicidade. Para os estudos de (eco)toxicidade, o uso de organismo modelo tem contribuído com informações relevantes sobre os efeitos biológicos e mecanismos de toxicidade dessas substâncias.

Há vários organismos teste que podem ser utilizados nestes ensaios, como por exemplo, a bactéria *Vibrio fischeri*, o peixe *Danio Rerio*, os microcrustáceos *Daphnia magna* e *Artêmia*

salina, dependendo do meio e exposição. Ensaio de toxicidade aguda com *Artêmia salina* é um teste rápido, de baixo custo, eficiente e que requer pequena quantidade de amostra (NUNES, *et al.*, 2002; AYDIN, *et al.*, 2015; PIMENTEL, *et al.*, 2011, CARBALLO, *et al.*, 2002).

A *artemia franciscana* é um microcrustáceo da classe anostracea e família artemidae. Possui um ciclo de vida relativamente curto, sendo iniciado pelo estágio larval chamado de náuplios, seguido pelo estágio metanáuplios, com cerca de 6 dias atingem o estágio pré-adultos ou jovens e com 10 dias alcançam a fase adulta, dependendo das condições do meio em que se encontram (VINATEA, 1994).

A espécie é muito utilizada para avaliar a toxicidade de diferentes substâncias químicas, pois apresenta facilidades no cultivo e baixo custo, sendo que seus ovos podem ser adquiridos comercialmente (DUMITRASCU, 2011).

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE ZINCO PELO MÉTODO PECHINI MODIFICADO

A síntese do ZnO foi realizada pelo método Pechini modificado, preparada a partir de CAHINO *et al.*, 2019. Foram utilizados 36,5 g de nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 70,8 g de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e 42,9 mL de etilenoglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). O material obtido após a reação, foi submetido à combustão por 1 h, em atmosfera de oxigênio com taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Em seguida, a amostra foi desaglomerada em peneira malha ABNT n° 200 e calcinada a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h (atmosfera de oxigênio, $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), em forno mufla. Por fim, o pó obtido foi lavado até pH 7,0 e seco a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

4.2.1 Difração de raios-x (DRX)

A fim de identificar as fases cristalinas presentes no óxido de zinco sintetizado foi realizada a caracterização por difratometria de raios X no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Universidade Federal de Campina Grande. O equipamento utilizado foi o SHIMADZU (modelo XRD 6000) com radiação Cu K α de $\lambda = 1,54^\circ$, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. As medidas abrangeram uma varredura de faixa entre 10° e 85° (2θ) com fendas 1 (fendas de divergência: DS): 1 (fendas de espalhamento: SS): 0,3 (fendas de recepção: RS); com passo de $0,02^\circ$ (2θ). O programa HighScore Plus da PANanalytical foi utilizado para identificação das fases.

4.2.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho é fundamental, uma vez que, a partir dessa análise é possível verificar a presença de compostos adsorvidos na superfície do semicondutor, além de ser importante para compreender a estrutura e composição destes materiais (FERNANDES *et al.*, 2009).

O espectro de absorção do catalisador foi obtido na região do infravermelho médio na faixa de $500 - 4000\text{ cm}^{-1}$ com resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram diluídas em KBr numa concentração de aproximadamente 1% em massa. O material obtido foi homogeneizado, prensado hidraulicamente e as pastilhas foram analisadas no espectrômetro SHIMADZU IRPrestige-21 do Laboratório de Combustíveis (UFPB).

4.2.3 Espectrofotometria Eletrônica na Região do UV-Visível

O espectro de absorção na região do UV-Visível do ZnO foi obtido através do espectrofotômetro SHIMADZU (modelo UV-2600) com esfera integradora do Laboratório de Filmes Finos (LABFILM) da UFPB, que foi capaz de realizar varredura no intervalo de 200 a 1400 nm, resultando em espectros de absorbância em função do comprimento de onda.

Para realização desta análise, o procedimento foi iniciado a partir da introdução de uma pastilha de carbonato de cálcio (CaCO_3), com o objetivo de zerar o espectrofotômetro. Por conseguinte, o porta-amostra foi lavado com álcool isopropílico 70%, para evitar a presença de impurezas, e em seguida, o catalisador foi colocado no porta-amostras. Assim, foi possível dar continuidade a análise.

O *band gap* do óxido de zinco foi calculado a partir da espectroscopia de reflectância difusa utilizando a aproximação Kubelka-Munk para se obter a relação entre absorção e espalhamento (k/s). A equação de Kubelka-Munk pode ser visualizada abaixo (Equação 25) (MORALES *et al.*, 2007).

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad \text{Equação (25)}$$

Onde:

S é o coeficiente de espalhamento da função K-M;

K é o coeficiente de absorção da função K-M;

$F(R_{\infty})$ é a função K-M;

$R_{\infty} = R_{\text{amostra}}/R_{\text{padrão}}$.

4.3 ENSAIOS DE ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA

4.3.1 Ensaios de atividade catalítica sob radiação solar

Para avaliação da atividade catalítica foi necessário a realização de diversos testes sob luz solar, variando-se as condições de operação para o catalisador produzido (pH, concentração de catalisador, concentração de herbicida).

Para esses ensaios, béqueres de 1 L contendo as soluções aquosas do herbicida 2,4-D foram colocados em um jar-test sob agitação contínua, com o uso de difusores de ar para a oxigenação do meio reacional (vazão de 0,5 L/min). A cinética da reação foi avaliada a partir de amostras extraídas do meio reacional em intervalos de tempo definidos, que eram

transferidas para tubos falcon de 15 mL para serem posteriormente centrifugadas a uma rotação de 3600 rpm e filtradas. Com o sobrenadante era realizada a medição da absorbância da solução em um espectrofotômetro UV-Vis de marca SHIMADZU (modelo UV- 1280). Os ensaios foram todos conduzidos em batelada e expostos a luz solar das 10:00hs da manhã às 14:00 horas da tarde (Fig. 9).

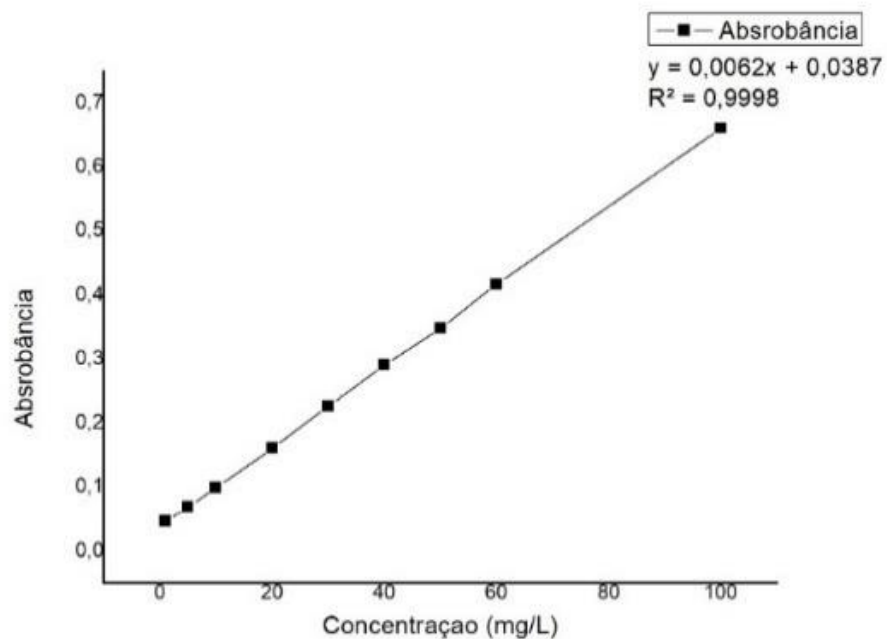
Figura 9- Equipamento utilizado para realização dos experimentos.



Fonte: Autor (2022).

O herbicida 2,4-D foi utilizado como molécula modelo, de difícil degradação biológica, para os ensaios de fotodegradação com os catalisadores sintetizados. A concentração do herbicida em solução foi determinada por meio da medição da absorbância no comprimento de onda de máxima absorbância, 284 nm (determinado por varredura na faixa de 200 a 1000nm). Para isso, foi inicialmente realizada a curva de calibração do herbicida nesse equipamento, conforme apresentada Figura 10.

Figura 10- Curva de calibração do herbicida 2,4-D.



Fonte: Autor (2022).

Inicialmente, os ensaios preliminares foram realizados utilizando-se $44,8 \text{ mg.L}^{-1}$ de herbicida 2,4- D, pH inicial de 5,8 e concentração do catalisador fixada em $1,25 \text{ g.L}^{-1}$.

Em seguida, novos ensaios foram realizados para determinar as condições ótimas da reação, bem como para estudar a eficiência da reação fotoquímica, como pode ser observado na Quadro 2.

Quadro 2 – Influência dos parâmetros operacionais.

Experimento avaliando faixa ideal de pH					
Catalisador	Ar, L/min	Sólido (g.L ⁻¹)	2,4-D (mg. L ⁻¹)	pH solução aquosa	Objetivo do ensaio
ZnO	0,5	0,8	48,7	3,0	Avaliar a influência do pH na velocidade e eficiência da fotocatálise;
				4,5	
				5,6	
				7,5	
				9,0	
Experimento avaliando concentração ideal de catalisador					
Catalisador	Ar, L/min	Sólido (g.L ⁻¹)	2,4-D (mg. L ⁻¹)	pH solução aquosa	Objetivo do ensaio
ZnO	0,5	0,0	47,8	pH _{ótimo}	Avaliar a influência da concentração de catalisador na velocidade e eficiência da fotocatálise
		0,3			
		0,8			
		1,0			
		1,2			
Experimento avaliando concentração ideal de herbicida 2,4D					
Catalisador	Ar, L/min	Sólido (g.L ⁻¹)	2,4-D (mg. L ⁻¹)	pH solução aquosa	Objetivo do ensaio
ZnO	0,5	Concentração _{ótima}	43,0	pH _{ótimo}	Avaliar a influência da concentração inicial do herbicida na velocidade e eficiência da fotocatálise
			58,0		
			79,0		

Fonte: Autor (2022).

4.3.2 Ensaios de atividade catalítica sob radiação artificial UV-Vis

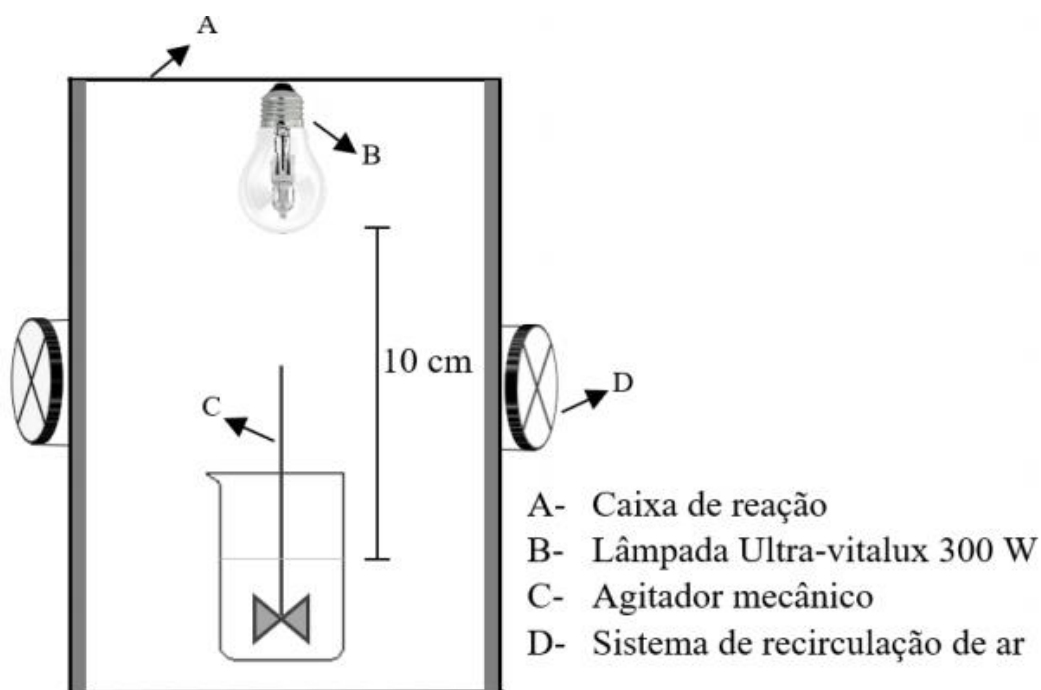
O catalisador sintetizado foi submetido a ensaios preliminares de fotodegradação, buscando-se avaliar a eficiência catalítica dele na degradação do herbicida 2,4-D por fotocatalise heterogênea.

Os experimentos fotocatalíticos foram realizados em batelada utilizando-se uma caixa fotocatalítica feita de madeira, com dimensões 100 x 60 x 60 cm. O interior da caixa foi pintado com tinta preta, garantindo que somente a radiação emitida pela lâmpada chegasse até a solução. A fonte de luz utilizada foi uma lâmpada artificial UV-vis tungstênio de alta pressão (UltraVitalux, Osram) com potência de 300W que emite radiações UV-A ($315 \leq \lambda \text{ (nm)} \leq 400$), UV-B ($280 \leq \lambda \text{ (nm)} \leq 315$) e visível ($380 \leq \lambda \text{ (nm)} \leq 780$), semelhante ao espectro solar, mas com intensidade de 10 a 100 vezes menor.

A distância da lâmpada até a superfície da solução do contaminante (2,4-D) foi fixada em 10 cm, o que corresponde uma radiação de $2692,8 \text{ kJ.m}^{-2}$ que foi medida utilizando um luxímetro digital (Minipa MLM-1020). Um sistema de ventiladores foi acoplado à caixa fotocatalítica de modo a manter a temperatura no interior próxima de 30°C .

Na Figura 11 é apresentado o sistema de reação (caixa fotocatalítica contendo reator batelada e lâmpada artificial UV-vis).

Figura 1- Reator artificial UV-Vis utilizado para as reações fotocatalíticas.



Fonte: Freitas (2020).

Os testes foram realizados em um bécker com 400 mL de solução do poluente emergente (2,4-D) e com o ZnO em suspensão sob agitação constante de 700 rpm. Antes da reação fotocatalítica, a solução contendo o catalisador foi deixada por 30 min no escuro, sob agitação, para saturar os sítios do catalisador e alcançar o equilíbrio de adsorção/dessorção. Durante este período, alíquotas de 3,5 mL de solução foram coletadas em tempos pré-determinados, filtradas, utilizando membrana de fluoreto de polivinilideno (PVDF), com diâmetro do filtro de 13 mm e diâmetro do poro de 0,22 μm (Analítica). Após filtrada, a absorbância de cada alíquota foi monitorada em espectrofotômetro UV-Vis (UV-1280, Shimadzu), em comprimento de onda de 284 nm.

Assim, durante esses experimentos foram avaliados: a concentração de catalisador (0,8 g. L⁻¹), a concentração de herbicida (10 a 58 mg. L⁻¹), e o pH da solução aquosa (5,8).

4.4 AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DO 2,4-D EM *Artêmia franciscana*

4.4.1 Materiais

Os cistos da espécie *A. franciscana* foram adquiridos da empresa Artêmia International LLC (Texas, EUA; taxa de eclosão: 90%). Os cistos foram mantidos em microtubos plásticos (1,5 mL) contendo 10 mg, refrigerados a 4 °C, protegidos da luz e lacrados com Parafilm®.

O meio de cultura dos experimentos foi a água do mar artificial (ASW, do inglês “*Artificial Seawater*”, salinidade 33, pH 8), preparada a partir de Vogel e colaboradores (1999). Os sais utilizados para o seu preparo foram adquiridos da Vetec Química Fina LTDA.

4.4.2 Eclosão dos cistos de *Artêmia franciscana*

Os cistos (10 mg) foram incubados em 12 mL de ASW, em incubadora (25 °C) por 48 h. As primeiras 24 horas de incubação foram realizadas sob exposição direta à luz (3000 a 4000 lúmens). Após esse tempo, foi realizada a troca do meio de cultura (ASW) para retirada dos cistos não eclodidos. Com o auxílio de uma micropipeta, os náuplios eclodidos foram transferidos para uma nova placa de petri contendo ASW e mantidos em incubadora (25 °C, na ausência de luz) por mais 24 h. Ao fim deste processo, foram obtidas as larvas no estágio instar II, estágio escolhido para os experimentos, pois é quando ocorre a abertura do sistema gastrointestinal (SORGELOOS *et al.*, 1978).

4.4.3 Toxicidade aguda do 2,4-D em larvas de *A. franciscana*

As larvas foram dispostas em placas de cultura de 24 poços (10 náuplios/poço; instar II; 2 mL/poço em ASW; controle negativo sem herbicida) e expostas a duas concentrações de 2,4-D (41,0 e 58,0 g.L⁻¹) tratadas ou não com a fotocatalise heterogênea. Após a exposição ao 2,4-D, as placas de culturas foram mantidas na incubadora (25 °C; ausência de luz; sem agitação e sem alimentação). Para a análise da taxa de imobilidade dos náuplios, as placas foram observadas, sob luz invertida, 24 h e 48 h após a exposição ao herbicida. Eram consideradas imóveis as larvas que permaneciam sem movimentação por mais de 10 segundos.

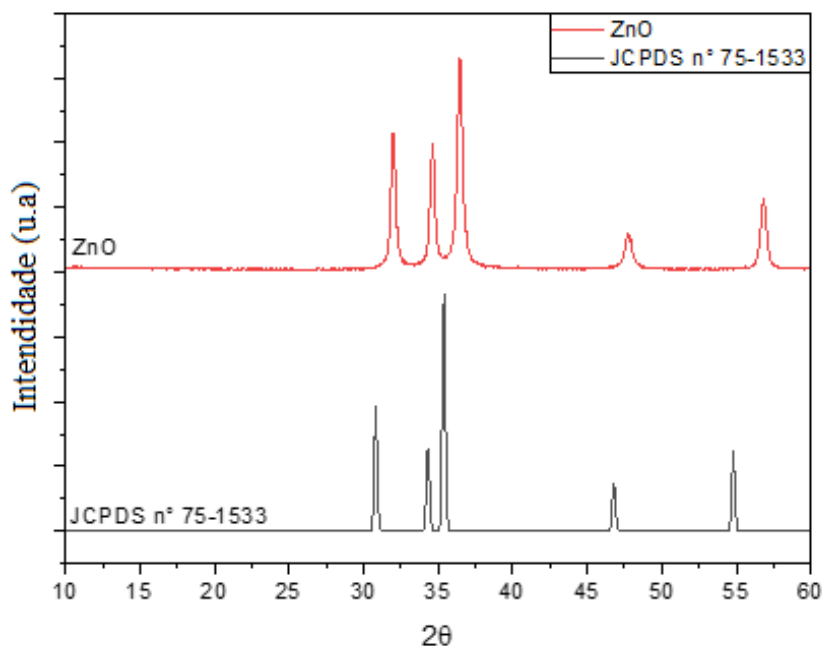
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

5.1.1 Difração de raios-x (DRX)

Como pode ser observado no difratograma (Fig. 12), o óxido de zinco foi produzido com elevada cristalinidade na forma hexagonal com estrutura cristalina do tipo wurtzita, parâmetros de rede $a = 3,35 \text{ \AA}$ e $c = 5,22 \text{ \AA}$ e grupo espacial P63mc (JCPDS n° 75-1533). Todos os picos foram identificados, entretanto, observa-se que alguns picos estão deslocados. Os picos apresentados demonstram a efetividade do método Pechini empregado na síntese do catalisador.

Figura 12- Difratograma do óxido de zinco.



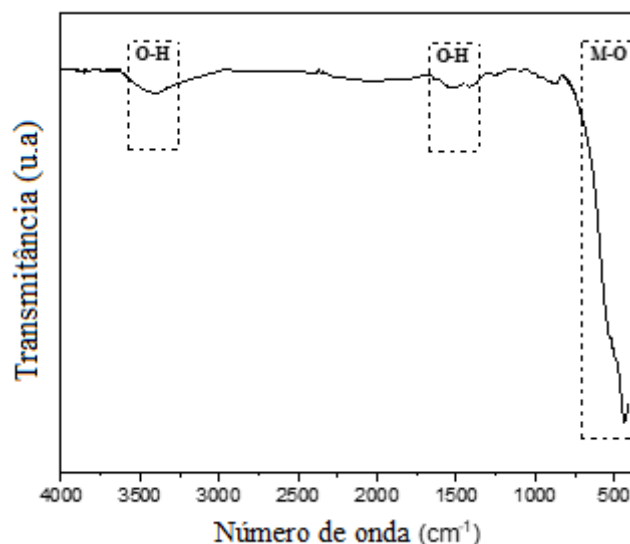
Fonte: Autor (2022).

5.1.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A partir da Figura 13, é possível observar a grande absorção apresentada no espectro do óxido localizada em aproximadamente 430 cm^{-1} é característica da ligação Zn-O. Essas ligações são tipicamente relacionadas a ligação metal-oxigênio (M-O) (HARISH *et al.*, 2017; SARAVANAN *et al.*, 2013). Pode-se observar na análise de infravermelho (Fig. 13) que há a presença da banda de absorção localizada em 3400 cm^{-1} , característica do modo de vibração flexional ν O-H, indicando a presença de grupos hidroxila (OH^-) adsorvidos na superfície do material e de água quimissorvida no óxido. A banda identificada em 1600 cm^{-1} , confirma a

presença de água no óxido pois é nessa região que ocorre a vibração tensional da água (δ O–H) (MIRANDA *et al.* 2014).

Figura 13- Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) do catalisador ZnO.

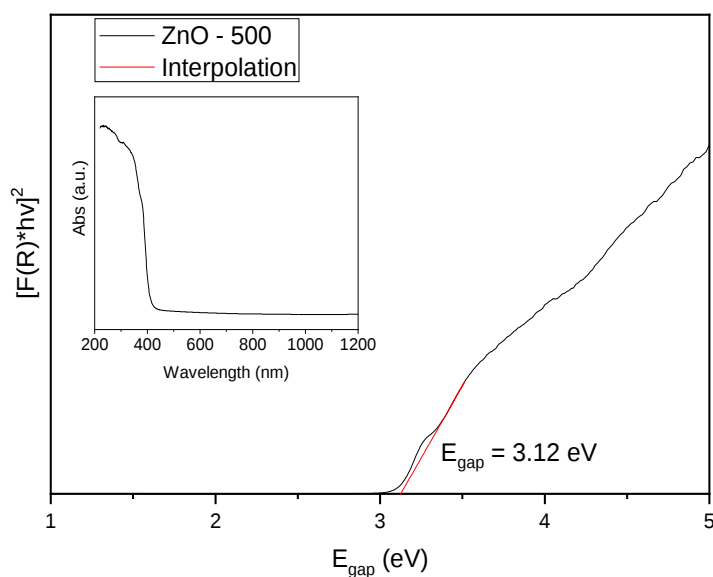


Fonte: Autor (2022).

5.1.3 Espectrofotometria eletrônica na região do UV-Visível

Pode ser visualizado na Figura 14 o método proposto por Tauc, que consiste no espectro de reflectância $(F(R)hn)^2$ em função da energia do fóton incidida sobre a amostra de ZnO (hn). A Figura 14 também possui anexada o espectro de reflectância UV-VIS do material produzido.

Figura 14- Espectrofotometria no UV-Visível do ZnO.



Fonte: Autor (2022).

Observa-se que o ZnO apresenta uma intensa banda de absorção do espectro UV ($\lambda < 400$ nm) correspondendo a banda de transição do semiconductor (SAMPAIO *et al.* 2016; SOTO-ARREOLA *et al.* 2018). O *band gap* observado para o ZnO foi de 3,12 eV, esse resultado é consistente com outros reportados na literatura (SATPAL *et al.*, 2020; SÁNCHEZ *et al.*, 2010; DI MAURO *et al.*, 2017; MENG *et al.*, 2018). Como já era esperado, o material obtido apresentou uma absorção óptica típica na região UV do espectro, com pico de máxima absorção em 284 nm.

5.2 ENSAIOS FOTOCATALÍTICOS

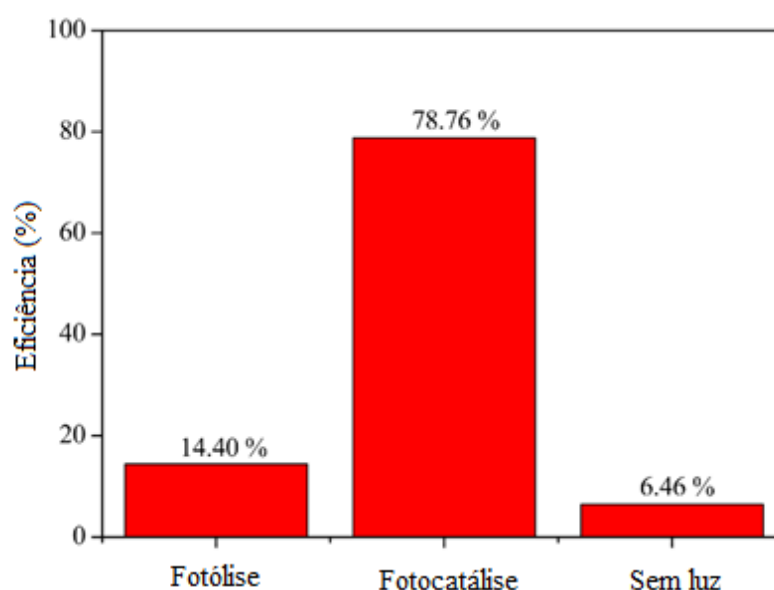
5.2.1 Ensaios de atividade catalítica sob radiação solar

5.2.1.1 Ensaios fotocatalíticos preliminares

Buscando-se avaliar a eficiência do catalisador produzido nos experimentos cinéticos preliminares, foram utilizados os seguintes parâmetros: $[2,4-D] = 44,8 \text{ mg L}^{-1}$, $[Zn] = 1,25 \text{ g.L}^{-1}$, pH = 5,8 e Radiação = 1.598 kJ.m^{-2} .

A Figura 15 apresenta o comparativo entre os percentuais de degradação e remoção dos ensaios realizados na ausência de catalisador (fotólise), na ausência de luz e a fotocatalise propriamente dita.

Figura 15- Percentual de degradação e remoção do 2,4-D em função de diferentes processos ($C_{\text{catalisador}} = 1,25 \text{ g. L}^{-1}$; $C_{\text{herbicida}} = 44,8 \text{ mg. L}^{-1}$; pH inicial = 5,8).



Fonte: Autor (2022).

Com base no resultado do percentual de remoção do 2,4-D na presença do catalisador e ausência de luz (6,46 %), observa-se que o ZnO praticamente não adsorve o herbicida. Isso deve estar associado à baixa área superficial específica obtida para o ZnO que foi produzido. Já na presença da luz, com uma taxa média de radiação solar incidente de 1.598 kJ m^{-2} (dado obtido a partir do Instituto Nacional de Meteorologia – INMET), no período de 150 min, em que houve a reação, obteve-se 78,76 % de degradação do herbicida. Percebe-se neste caso, que ocorre a fotoativação do catalisador ZnO, quando submetido à radiação solar, com a provável geração do par elétron/vacância, ou seja, sítios redutores e oxidantes, respectivamente, os quais devem ser os responsáveis pela degradação do contaminante. A fotólise do herbicida, ou seja, a solução inicial de 2,4-D submetida a 150 minutos de radiação solar, na ausência do catalisador, foi responsável por 14 % de degradação do contaminante.

5.2.1.2 Determinação da melhor faixa de pH

Foram realizados experimentos que alcançaram diferentes faixas de pH, desde os mais ácidos até os mais básicos. O objetivo deste experimento foi avaliar a influência deste parâmetro na eficiência da fotodegradação do herbicida 2,4D. A tabela 1 apresenta os valores de pH utilizados nos ensaios e os demais parâmetros fixados.

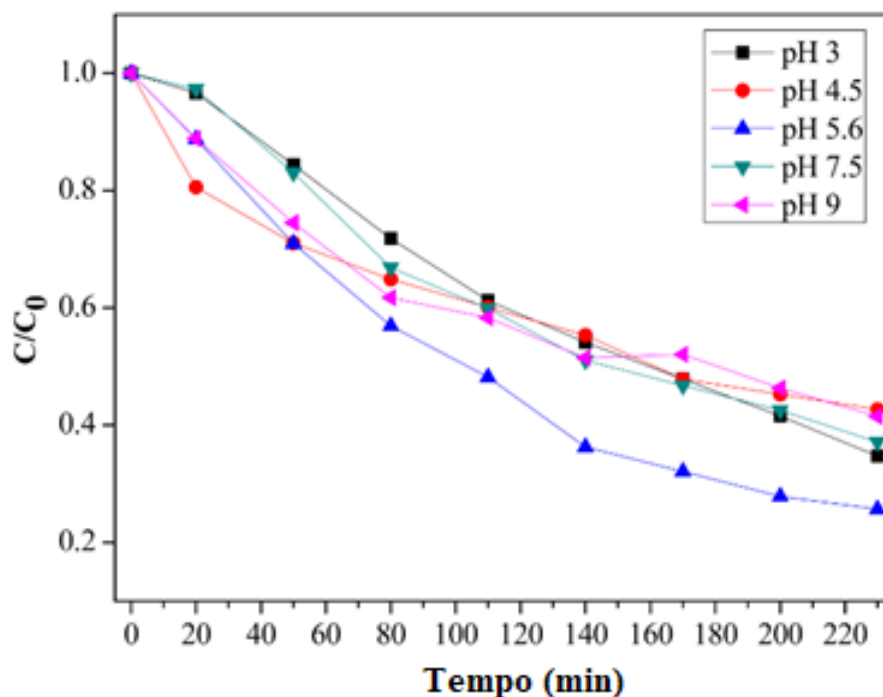
Tabela 1 – Valor de pH e demais parâmetros utilizados nos estudos cinéticos para o mecanismo de reação.

Variável	Parâmetros				
pH	3,0	4,5	5,6	7,5	9,0
Concentração de herbicida 2,4D (mg/L)	48,7				
Concentração do Catalisador ZnO (g/L)	0,8				

Fonte: Autor (2022).

A influência do pH na cinética de degradação do 2,4-D por fotocatalise solar, utilizando ZnO é apresentada na figura 16. É possível verificar que em pH ácido (3,0), há uma baixa atividade fotocatalítica, e na medida em que há um aumento no pH, a degradação do herbicida 2,4D aumenta, atingindo-se uma certa estabilidade para valores de pH igual a 5,6.

Figura 16- Cinéticas de fotodegradação do 2,4-D com ZnO ($C_{\text{herbicida}} = 48,7 \text{ mg. L}^{-1}$; $C_{\text{catalisador}} = 0,8 \text{ g. L}^{-1}$; radiação solar = $1920,5 \text{ kJ m}^{-2}$).



Fonte: Autor (2022).

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para as constantes cinéticas de primeira ordem da reação, calculadas a partir do ajuste dos dados experimentais a um modelo de pseudo - primeira ordem. Consta na Tabela também os percentuais de degradação das amostras avaliados em diferentes pHs.

Tabela 2 - Comparativo entre constante cinética e percentual de degradação das amostras avaliadas em diferentes pHs.

pH _{inicial}	pH _{final}	k ⁽¹⁾ , min ⁻¹	% Degradação
3	6,0	0,0044	65,24
4,5	6,1	0,0042	57,28
5,6	6,2	0,0064	74,30
7,5	6,2	0,0044	62,86

⁽¹⁾ Ajuste a um modelo cinético de reação de pseudo-primeira ordem, para os 270 minutos da reação (radiação solar média 1920 kJ m^{-2}).

Fonte: Autor (2022).

Observa-se que há degradação do 2,4-D para todos os valores de pH avaliados, desde o pH 3 (ácido) até o pH 9,0 (básico). A maior eficiência de degradação do herbicida foi para pH inicial igual a 5,6, onde foi obtido 74,3 % de degradação e uma constante cinética mais elevada ($0,0064 \text{ min}^{-1}$).

5.2.1.3 Determinação da melhor concentração de catalisador

Esse experimento visou avaliar a concentração do catalisador em função da eficiência de fotodegradação do herbicida 2,4-D, uma vez que, a dosagem do mesmo precisa ser corretamente mensurada para evitar-se perdas de material ao utilizar-se uma concentração elevada. A tabela 3 apresenta as concentrações de catalisador utilizados nos estudos cinéticos, bem como os demais parâmetros fixados.

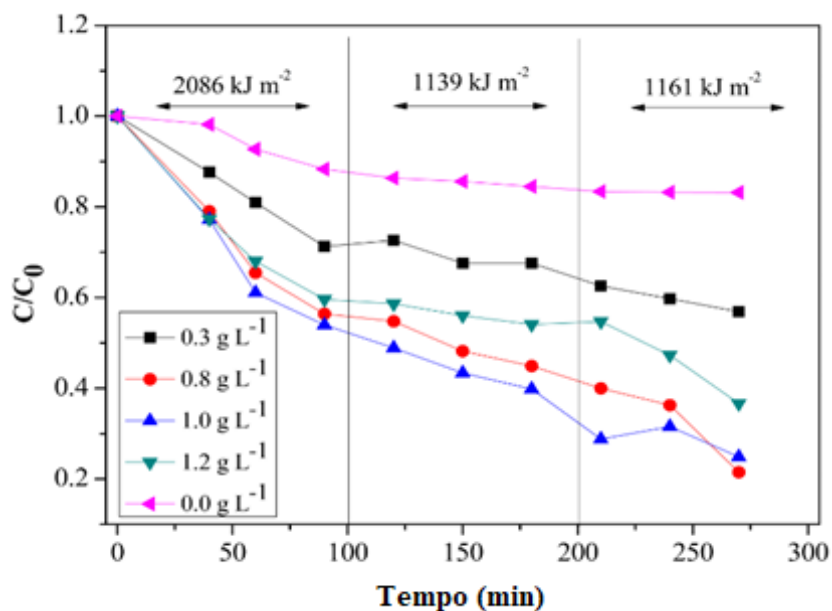
Tabela 3 – Concentrações de catalisador utilizadas nos estudos cinéticos para o mecanismo da reação.

Variável	Parâmetros				
Concentração do Catalisador ZnO (g/L)	0,0	0,3	0,8	1,0	1,2
pH	5,6				
Concentração de herbicida 2,4D (mg/L)	47,8				

Fonte: Autor (2022).

A influência da concentração de catalisador na cinética de degradação do herbicida 2,4D por fotocatalise solar é apresentada na figura 17. É possível observar que, para todas as concentrações de catalisador utilizadas, a reação de fotodegradação do contaminante, só é iniciada após um período inicial de contato com o catalisador mais a solução aquosa de herbicida, com o sol, de aproximadamente 30 minutos, sugerindo a necessidade de um tempo inicial de fotoativação do catalisador, para então dar-se início à reação.

Figura 17-Cinéticas de fotodegradação 2,4-D variando-se a concentração de catalisador entre 0,3 g. L⁻¹ e 1,2 g. L⁻¹. ($C_{\text{herbicida}} = 47,8 \text{ mg. L}^{-1}$, radiação solar = 1623,25 kJ m⁻²).



Fonte: Autor (2022).

Os dados cinéticos obtidos a partir do ajuste de um modelo cinético de pseudo - primeira ordem podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados cinéticos obtidos para a fotodegradação do herbicida 2,4-D variando-se a concentração de catalisador entre 0,3 g L⁻¹ e 1,2 g L⁻¹.

$C_{\text{catalisador}} \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$	$k^{(1)}, \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$k_{\text{médio}}^{(2)}, \text{ (min}^{-1}\text{)}$	% Degradação
0,00	0,0014	-	-
0,30	0,0036	0,0023	43,10
0,80	0,0065	0,0049	78,50
1,00	0,0072	0,0054	75,10
1,20	0,0060	0,0036	63,36

(1) Ajuste a um modelo cinético de reação de pseudo-primeira ordem, para os 100 minutos iniciais da reação (radiação solar média 2086 kJ m⁻²).

(2) Ajuste a um modelo cinético de reação de pseudo primeira ordem, para os 270 minutos da reação (radiação solar média 1623,5 kJ m⁻²).

Fonte: Autor (2022).

O aumento da concentração de catalisador, de 0,3 até 1,0 g L⁻¹, conduziu a um aumento na constante cinética da reação de 0,0036 min⁻¹ para 0,0072 min⁻¹. Esta constante cinética foi

avaliada no período inicial da reação fotoquímica, quando a taxa da radiação solar incidente foi maior (2.086 kJ m^{-2}). Já para concentrações mais elevadas de catalisador ($1,2 \text{ g L}^{-1}$), o aumento na quantidade de catalisador presente no meio não foi favorável à ocorrência da reação, causando uma redução tanto na velocidade de fotodegradação, quanto na eficiência (Quadro 3). Isto deve estar associado a uma maior dispersão da luz incidente no meio, o que prejudica a fotoativação do catalisador. Com relação a fotólise do herbicida, a constante cinética de degradação para os primeiros 100 min de reação foi igual a $0,0014 \text{ min}^{-1}$.

5.2.1.4 Determinação da melhor concentração de herbicida 2,4-D

Esse experimento teve como objetivo avaliar a influência da concentração inicial de herbicida 2,4D na cinética de fotodegradação do herbicida. A Tabela 5 apresenta as concentrações de herbicida 2,4D utilizados nos estudos cinéticos, bem como os demais parâmetros fixados.

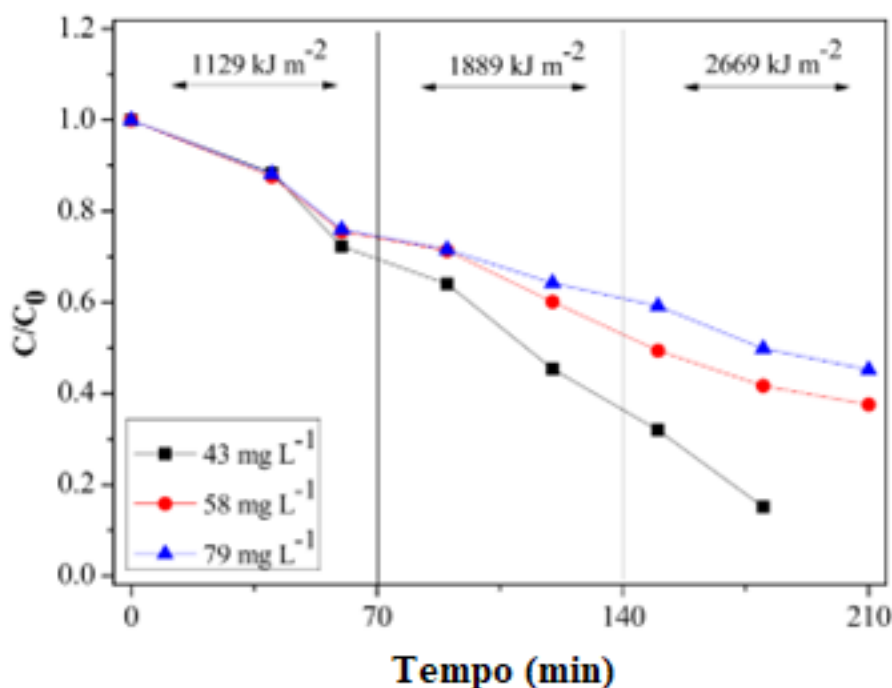
Tabela 5 – Concentrações iniciais de herbicida 2,4D utilizadas nos estudos cinéticos para o mecanismo da reação.

Variável		Parâmetros		
Concentração de herbicida 2,4D (mg/L)		43,0	58,0	79,0
pH		5,6		
Concentração do Catalisador ZnO (g/L)		0,8		

Fonte: Autor (2022).

A Figura 18 apresenta as cinéticas de degradação do 2,4-D sob diferentes concentrações do herbicida e taxas de radiação solar.

Figura 18-Cinéticas de fotodegradação do herbicida 2,4-D variando-se a concentração de herbicida e sob taxas de radiação diferentes.



Fonte: Autor (2022).

Já na Tabela 6, podem ser observados os valores das constantes cinéticas calculadas a partir dos dados experimentais, utilizando um ajuste cinético de pseudo-primeira ordem. Observa-se que quanto maior a concentração inicial do herbicida presente na solução aquosa, menor é a velocidade da reação e, conseqüentemente, menor a eficiência final obtida para a degradação do contaminante.

A constante cinética aparente calculada para uma concentração inicial de 2,4-D de 43 mg L⁻¹ foi de 0,0081 min⁻¹, enquanto o valor calculado para 79 mg L⁻¹ foi 0,0038 min⁻¹ (Tabela 6). Essa redução no valor da constante cinética deve estar associada ao fato do 2,4-D estar absorvendo luz na mesma faixa de comprimento de onda do catalisador produzido, uma vez que ambos absorvem na faixa do UV (em torno de 280 a 400 nm), como pode ser visualizado na Fig. 19.

Tabela 6 - Dados cinéticos obtidos para a fotodegradação do herbicida 2,4-D variando-se a concentração de herbicida sob radiação solar.

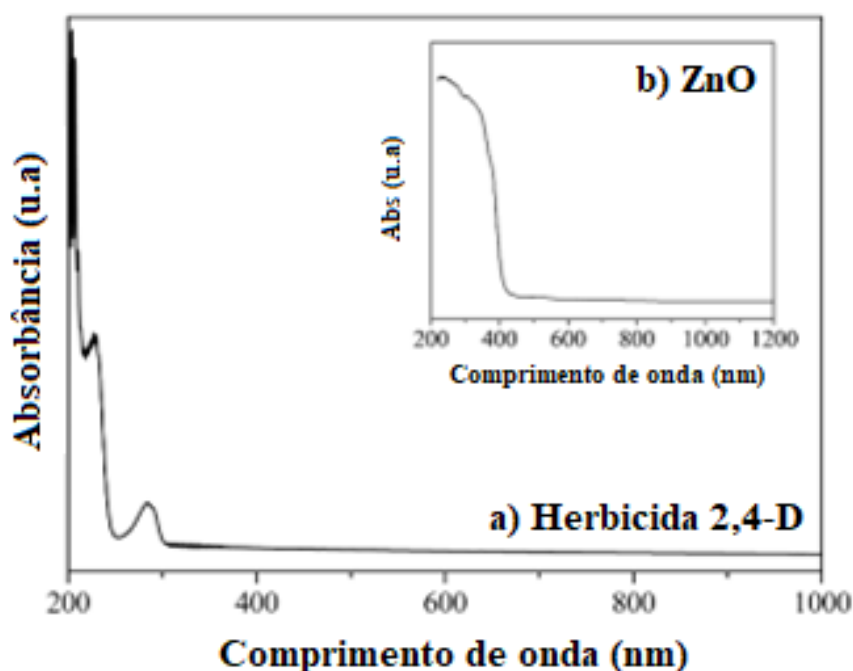
$C_{\text{herbicida}}$ (mg. L ⁻¹)	$k^{(1)}$, (min ⁻¹)	$k_{\text{médio}}^{(2)}$, (min ⁻¹)	% Degradação
43,00	0,0048	0,0081	84,92
58,00	0,0039	0,0046	62,48
79,00	0,0039	0,0038	54,84

(1) Ajuste a um modelo cinético de reação de pseudo-primeira ordem, para os 100 minutos iniciais da reação (radiação solar média 1128,65 kJ m⁻²).

(2) Ajuste a um modelo cinético de reação de pseudo-primeira ordem, para os 210 minutos da reação (radiação solar média 1898,83 kJ m⁻²).

Fonte: Autor (2022).

Figura 19-(a) Espectro de varredura do 2,4-D. (b) Espectro de varredura do ZnO.

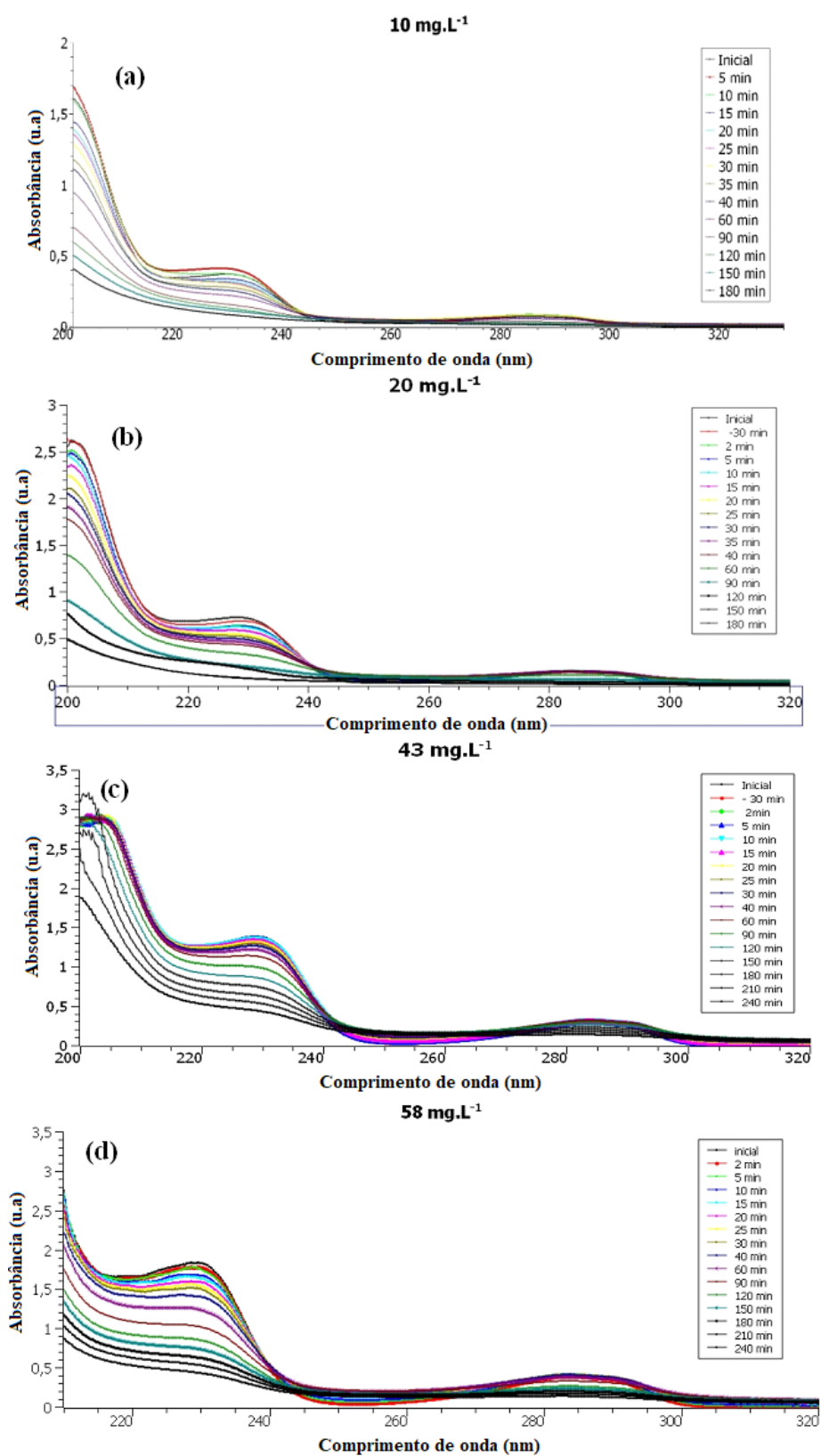


Fonte: Autor (2022).

5.2.2 Ensaios de atividade catalítica sob radiação artificial UV-Vis

Esses ensaios foram realizados com o objetivo de avaliar o processo fotocatalítico sob uma taxa de radiação incidente constante. A Figura 20 apresenta as curvas de varredura de absorção do herbicida 2,4-D durante o processo de fotocatalise heterogênea, na faixa de 200 a 320 nm, que foram obtidas para as soluções aquosas de 2,4-D com concentrações iniciais variando de 10 mg. L⁻¹ a 58 mg. L⁻¹, coletadas após diferentes tempos de reação (monitoramento durante o processo).

Figura 20-Varreduras de absorção do 2,4-D variando-se a concentração inicial de 2,4-D entre 10 mg L⁻¹ e 58 mg L⁻¹. (Catalisador = 0,8 g.L⁻¹, pH= 5,6 e radiação= 2692,8 kJ m⁻²).



Fonte: Autor (2022).

A partir das curvas de varredura de absorção do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético foi possível monitorar indiretamente a eficiência do processo através da diminuição da integral da curva de varredura, via espectrofotometria Uv-Vis.

A Figura 20(a) evidencia que durante os 10 minutos iniciais de reação de fotodegradação do herbicida 2,4-D em solução aquosa de 10 mg.L^{-1} houve um aumento da integral da área do perfil espectral entre 200 nm e 320 nm, gerando uma “redução média da área espectral percentual negativa” de 8,9%. Isto deve estar associado à formação de subprodutos resultantes da degradação do 2,4-D, que apresentam sinal de absorção na região espectral avaliada. Também é possível observar o início do decaimento das curvas de varredura espectrofotométricas nos tempos de 15 min a 180 min de tratamento na faixa espectral de 200 a 320 nm, onde estão localizados os picos com maiores valores de absorbância. A queda desta faixa sugere a degradação destes compostos. Ao final do processo, obteve-se uma redução da área espectral de 69%.

Para a concentração de 20 mg.L^{-1} (Fig 20(b)), é possível observar um comportamento similar para as curvas de varredura de absorção do 2,4-D. Assim, nota-se que há um aumento da integral da área espectral em 10 minutos reacionais, e nos tempos de 15 a 180 min há uma redução significativa da mesma. Desta maneira, o processo atingiu uma eficiência final de 82,2% para redução da área espectral.

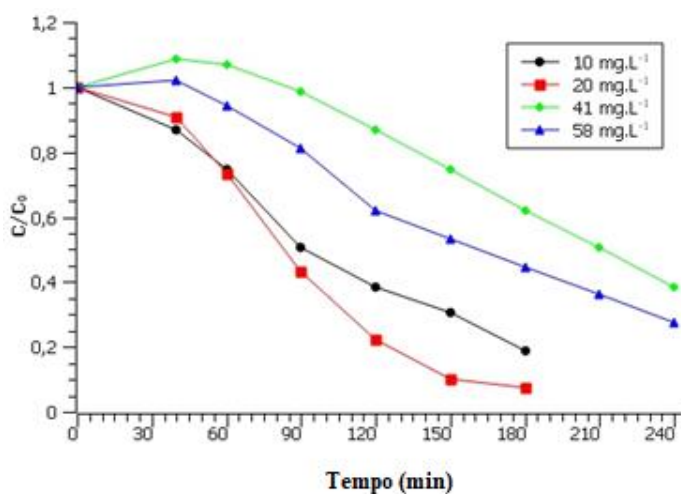
Já para a concentração de 43 mg.L^{-1} (Fig 20(c)), percebe-se que durante 60 minutos de reação fotocatalítica, há uma “redução média da área espectral percentual negativa” de 2,46%. E a partir de 90 minutos inicia-se a redução do perfil espectral, que alcança um valor de 48,02% de redução em 240 minutos reacionais.

Em relação à concentração de 58 mg.L^{-1} (Fig 20(d)) há uma “redução média da área espectral percentual negativa” de 0,082% em 30 minutos de fotocatalise, dando início à redução da área espectral em 40 minutos, onde atinge-se uma eficiência de 61% ao final do processo (240 min).

Assim, através das curvas de varredura de absorção do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético observa-se que o 2,4 diclorofenol (2,4-DF) é o primeiro e principal subproduto formado pela degradação do 2,4-D (Fig. 20). O 2,4-diclorofenol possui absorção de luz, na faixa do UV, no comprimento de onda de 235 nm, próximo ao comprimento de onda de máxima absorbância do 2,4-D (que é de 284 nm). (JAAFARZADEH et al., 2017).

A Figura 21 apresenta as cinéticas de degradação do 2,4-D sob diferentes concentrações do herbicida e taxa de radiação artificial Uv-Vis de $2692,8 \text{ kJ.m}^{-2}$.

Figura 21-Cinéticas de fotodegradação 2,4-D variando-se a concentração inicial de 2,4-D entre 10 mg L⁻¹ e 58 mg L⁻¹. (Catalisador = 0,8 g.L⁻¹, pH= 5,6 e radiação= 2692,8 kJ m⁻²).



Fonte: Autor (2022).

Foi possível observar que durante os 40 minutos iniciais de reação houve uma degradação do 2,4-D nas concentrações de 10 mg.L⁻¹ e 20 mg.L⁻¹ de 13,4 % e 9,3 %, respectivamente. Enquanto que, em relação a curva cinética da solução de 41 mg.L⁻¹, percebe-se que há um aumento da concentração de 2,4-D até 60 minutos reacionais, já para a concentração de 58 mg.L⁻¹, essa elevação deu-se até 40 minutos de processo. Esse comportamento pode ser atribuído pela provável formação do intermediário 2,4-diclorofenol, uma vez que, o aparecimento deste pico causa alteração na absorbância do herbicida 2,4-D.

A Tabela 7 apresenta os valores das constantes cinéticas calculadas a partir dos dados experimentais, utilizando um ajuste cinético de pseudo-primeira ordem, bem como a eficiência obtida ao final do processo.

Tabela 7- Dados cinéticos obtidos para a fotodegradação do herbicida 2,4-D variando-se a concentração de herbicida sob radiação artificial UV-Vis.

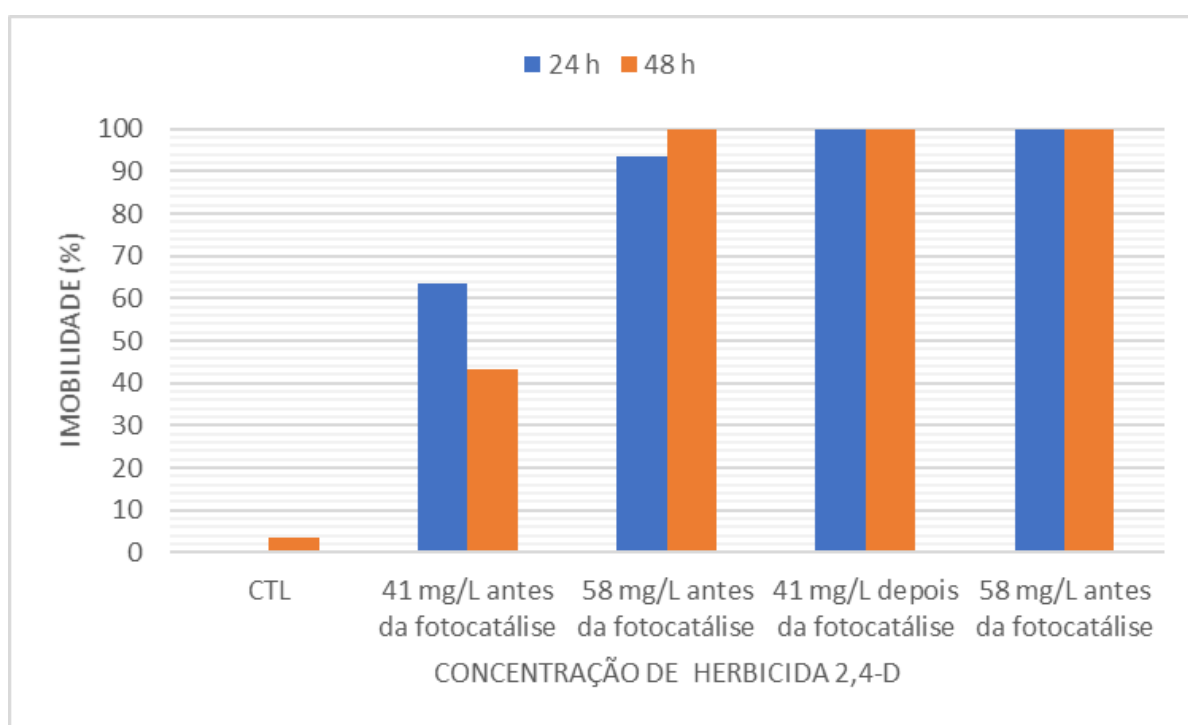
C _{herbicida} (mg.L ⁻¹)	k (min ⁻¹)	% Degradação
10	0,0095	81,45
20	0,0166	92,8
41,00	0,0042	61,55
58,00	0,0057	72,51

Fonte: Autor (2022).

5.3 AVALIAÇÃO DA TOXICIDADE AGUDA DO 2,4-D EM LARVAS DE *A. franciscana*

Foram realizados ensaios de sensibilidade com *A. franciscana* expostas a duas concentrações de 2,4-D (41,0 e 58,0 mg. L⁻¹) tratadas ou não com a fotocatalise heterogênea resultando na Figura 22, abaixo.

Figura 22-Taxa de imobilidade (%) de náuplios de *A. franciscana*, em função da concentração de herbicida 2,4-D, após 24 e 48h de exposição.



Fonte: Autor (2022).

Foi observado que na concentração de 41 mg.L⁻¹ houve diferença na taxa de imobilidade entre o grupo não tratado com a fotocatalise e o grupo tratado (43,33% e 100%, respectivamente, em 48 h). Além disso, houve uma diminuição na taxa de imobilidade de 24 para 48 h na concentração de 41 mg.L⁻¹ no grupo não tratado, saindo de 63,33% em 24 h, para 43,33% em 48 h. Isso indica uma possível metabolização dos compostos pelo animal. Para a concentração de 58 mg.L⁻¹, não houve diferença entre os grupos tratado e não tratado, em ambos os tempos de exposição. É importante ressaltar que o efeito na taxa de imobilidade foi observado logo nas primeiras horas de exposição, indicando uma toxicidade ainda mais aguda do que a investigada por esses experimentos.

Existem muitos trabalhos na literatura que relatam efeitos tóxicos do 2,4-D a outros organismos, como por exemplo, R.X. MARTINS, *et al.* (2021), encontrou 100% de mortalidade após 96 h de exposição na concentração de 40 mg.L⁻¹ para embriões de peixe-zebra (*Danio*

rerio); VIGÁRIO, *et al.* (2014) encontrou CL50- 48h de 34,64 μL de 2,4-D por litro de água para o peixe *Poecilia vivípara*; LI *et al.* (2017) encontrou CL50-24h de 46,71 mg.L^{-1} para embriões de peixe-zebra (*Danio rerio*).

Assim, os resultados da sensibilidade da *A. franciscana* para as concentrações de 41 mg.L^{-1} e 58 mg.L^{-1} se aproximam daqueles encontrados em outras pesquisas realizadas, ainda que, para organismos teste diferentes do estudado neste trabalho. Além disso, para tais concentrações, o processo de fotocatalise heterogênea apresentou eficiência final inferior às demais concentrações testadas. É importante ressaltar que através do monitoramento indireto da eficiência do processo pela diminuição da integral da curva de varredura, foi possível observar a partir da análise cinética das curvas de varredura de absorção do 2,4-D, o indicativo da formação de subprodutos resultantes da degradação do herbicida. Além disso, alguns pesquisadores relataram que o 2,4-diclorofenol formado na primeira etapa na degradação do 2,4-D, é mais tóxico do que o herbicida (PELLER *et al.* 2003; SINGH E MUNEER 2004).

Portanto, ainda se faz necessário avaliar a sensibilidade da *A. franciscana* para as demais concentrações inferiores testadas, a fim de validar o processo de tratamento utilizado. Também é pertinente mencionar que o principal problema da utilização do herbicida 2,4-D está atrelado à sua degradação à 2,4-DCF de maneira natural no ambiente.

6 CONCLUSÕES

Foi produzido o catalisador ZnO através de um método Pechini modificado, utilizando temperatura de calcinação a 500°C. Por conseguinte, testou-se sua eficiência na degradação do herbicida 2,4-D via fotocatalise heterogênea solar. O óxido puro ZnO apresentou uma elevada cristalinidade e ausência de impurezas, o que possivelmente contribuiu para o seu desempenho na degradação do 2,4-D, obtendo uma eficiência de 85% de degradação após 150 minutos de reação fotocatalítica utilizando radiação solar média de $1898,83 \text{ kJ m}^{-2}$, $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ de ZnO, 43 mg.L^{-1} de 2,4-D e pH 5,6. Foi possível constatar que a reação fotocatalítica envolvendo o ZnO é muito sensível à taxa de radiação solar incidente. Já na presença de radiação UV-Vis artificial, o catalisador obteve desempenho de 92,8% de degradação do 2,4-D em 180 minutos de reação, com $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ de ZnO, 20 mg.L^{-1} de 2,4-D, pH 5,6 e taxa de radiação de $2692,8 \text{ kJ.m}^{-2}$.

Os objetivos do trabalho foram alcançados, pois foi realizado o estudo cinético da reação heterogênea fotocatalítica, que seguiu o modelo cinético proposto por Langmuir-Hinshelwood. Além disso, foi avaliada a toxicidade aguda das concentrações de 41,0 e 58,0 mg.L^{-1} de 2,4-D, tratadas ou não com a fotocatalise heterogênea sobre *Artêmia franciscana*, onde ficou relatado os efeitos tóxicos do 2,4-D e do seu primeiro e principal subproduto de degradação, o 2,4-diclorofenol.

Sugere-se a continuidade dos estudos no tocante aos seguintes aspectos: análise de toxicidade aguda das soluções de 10,0 e 20,0 mg.L^{-1} de 2,4-D, tratadas ou não com a fotocatalise heterogênea, em larvas de *A. franciscana*; reutilização do catalisador em vários ciclos para analisar sua eficiência catalítica; realizar a caracterização de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

REFERÊNCIAS

- AMARANTE JR., O. P. *et al.* Revisão das propriedades, usos e legislação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). **Caderno de Pesquisa**, São Luís. v. 13, n. 1, p. 60-70, 2002.
- AMARANTE JUNIOR, O. P. *et al.* Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4- diclorofenoxiacético (2,4-D). **Química Nova**. v. 26, n. 2, p. 223-229, 2003b.
- ARAUJO, K. S.; 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. **Rev. Ambient. Água**, v. 11 n. 2, 2016.
- AYDIN, M. E. *et al.* Application of simple and low-cost toxicity tests for ecotoxicological assessment of industrial wastewaters. **Journal of Environmental Technology**, v. 36, 2015.
- BONIFACIO, A.F. *et al.* Single and joint effects of chronic exposure to chlorpyrifos and glyphosate based pesticides on structural biomarkers in *Cnesterodon decemmaculatus*. **Chemosphere**, v.236, n.124311, p. 2-10, 2019.
- BORGES, S. *et al.* 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid Analysis of Risks to Endangered and Threatened Salmon and Steelhead. 2004.
- BOTTA F. *et al.* Phyt'Eaux Cités: application and validation of a programme to reduce surface water contamination with urban pesticides. **Chemosphere.**, v. 86, n. 2, p.166-76, 2011.
- BRAGA, A. N. S.; DUARTE-NETO, J. F.; MENEZES, R. R.; LIRA, H. L.; NEVES, G. A. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 60–73, 2014.
- BRITISH. Crop Protection Council. The Pesticide Manual: incorporating the agrochemicals handbook. **Surrey: Tomlin**, v.10, p. 1341, 1994.
- BRITO, S. L. M. **Síntese, caracterização e modificação superficial de nanopartículas de titanato de bário produzidas pelo método Pechini**. 135 p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- CABRAL, E. R. *et al.* Aumento das exposições aos agrotóxicos: contribuição da enfermagem. **Revista Enfermagem Atual in Derme**.Campinas. v.87, p. 1-3, 2019
- CAHINO, A. M.; LOUREIRO, R. G.; DANTAS, J.; MADEIRA, V. S.; FERNANDES, P. C. R. Characterization and evaluation of ZnO/CuO catalyst in the degradation of methylene blue using solar radiation. **Ceramics International**, v. 45, n. 11, p. 13628-13636, 2019.
- CAMARGO, F.A.O *et al.*. Brazilian agriculture in perspective. **Advances in Agronomy.**, v. 141, p. 53–114, 2017.
- CAMERA-RODA, G. *et al.* Guidelines for the assessment of the rate law of slurry photocatalytic reactions. **Catal. Today**. v. 281, p. 221-230, 2017.
- CARBALLO, J. L. *et al.* A comparsion between two brine shrimp assays to detect in vitro cytotoxicity in marine natural products. **BMC Biotechnol**, v. 17, n. 2, 2002.

CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v 44, p. 2997-3027, 2010.

DEHNERT, G.K. *et al.* M.A. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid containing herbicide impairs essential visually guided behaviors of larval fish. **Aquat. Toxicol.** v. 209, p. 1–12, 2019.

DI MAURO, A.; FRAGALA, M. E.; PRIVITERA, V.; IMPELLIZZERI, G. ZnO for application in photocatalysis: from thin films to nanostructures. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 69, p. 44-51, 2017.

DING, L. *et al.* Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solutions using MIEX resin, **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v.51, p.11226–11235, 2012.

DING, L. *et al.* Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solutions using MIEX resin, **Ind. Eng. Chem.** v.51, p.11226 – 11235, 2012.

DUMITRASCU M. *Artemia salina*. **Balneo-Research Journal**, v.2, 2011.

EMELINE, A., RYABACHUK, V., SERPONE, N. Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions: prospect of distinguishing between two kinetic models. **J. Photochem. Photobiol. A** v. 133, p. 89-97, 2000.

EMELINE, A.V., RYABCHUK, V.K., SERPONE, N. Dogmas and misconceptions in heterogeneous photocatalysis. Some enlightened reflections. **J. Phys. Chem. B** v. 109, p. 18515-18521, 2005.

FERNANDES, D. M.; SILVA, R.; WINKLER HECHENLEITNER, A. A.; RADOVANOVIC, E.; CUSTÓDIO MELO, M. A.; GÓMEZ PINEDA, E. A. Synthesis and characterization of ZnO, CuO and a mixed Zn and Cu oxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 115, p. 110–115, 2009.

FIGLIAREZZA, M.; SANTOS, E.; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental, **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital**, v. 18, p. 79-91, 2014.

FOGLER, H. S. **Elementos da Engenharia das Reações Químicas**. 4 ed. São Paulo: LTC, 2009

FOX, M.A., DULAY, M.T. Heterogeneous photocatalysis. **Chem. Rev.** v. 93, p. 341-357, 1993.

FRANÇA. M. D. Degradação de paracetamol empregando Tecnologia Oxidativa Avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) - **Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia**, 2011.

FUSCO, G. *et al.* AuNPs-functionalized PANABA-MWCNTs nanocomposite-based impedimetric immunosensor for 2,4-dichlorophenoxy acetic acid detection. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 93, p. 52–56, 2017.

GAAIED S. *et al.* 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid herbicide effects on zebrafish larvae: development, neurotransmission and behavior as sensitive endpoints. **Environ Sci Pollut Res Int.** v. 4, p. 3686-3696, 2020

GIMÉNEZ, J.; CURCÓ, D.; MARCO, P. Reactor modelling in the photocatalytic oxidation of wastewater. **Water Science and Technology**, v. 35, n.4, p. 207-13.

GONÇALVES JUNIOR, P. R. G.; RANGEL, J. H. G.; OLIVEIRA, M. M.; AZEVEDO, E.; SANTOS, L. P. S.; LONGO, E. Síntese de pigmentos pretos à base de Fe, Co e Cr pela rota dos precursores poliméricos. **Cerâmica**, v. 52, n. 324, p. 293-297, 2006.

HARISH, S.; ARCHANA, J.; SABARINATHAN, M.; NAVANEETHAN, M.; NISHA, K. D.; PONNUSAMY, S.; MUTHMIZHCHELVAN, C.; IKEDA, H.; ASWAL, D. K.; HAYAKAWA, Y. Controlled structural and compositional characteristic of visible light active ZnO/CuO photocatalyst for the degradation of organic pollutant. **Applied Surface Science**, v. 418, p. 103- 112, 2017.

HERNÁNDEZ AF. *et al.* Toxic effects of pesticide mixtures at a molecular level: their relevance to human health. **Toxicology**. v. 307, n.1, p. 136-145, 2013.

HOFFMANN, M.R. *et al.* Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chem. Rev.** v. 95, n.1, p. 69-96, 1995.

HOUSSOU, A.M. *et al.* Survival and reproduction of *Cyclops abyssorum* (freshwater copepod) exposed to spirotetramat and 2,4- D. **Romanian Biotechnological Letters**. v. 23, n.4, p.13761–13770, 2018.

IBAMA, 2020 - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). **Relatórios de comercialização de agrotóxicos 2019**. Disponível em<<http://www.ibama.gov.br/relatorios/quimicos-ebiologicos/relatoriosdecomercializacao-de-agrotoxicos#historicodecomercializacao>>. Acesso em: 14 de março de 2022.

JAAFARZADEH, N.; GHANBARI, F.; AHMADI, M. Efficient degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by peroxymonosulfate/magnetic copper ferrite nanoparticles/ozon: a novel combination of advanced oxidation processes, **Chem. Eng. J.** v.320, p.436–447. 2017^a

JUNG, B.K. *et al.*. Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water with a metal–organic frame work. **Chemical Engineering Journal**. v.234, p.99–105. 2013.

KA, J.O. *et al.* Genetic and phenotypic diversity of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) degrading bacteria isolated from 2,4-D-treated field soils, **Appl. Environ. Microbiol.** v.60, p.1106–1115. 1994.

KOSERA, V. S. Estudo da degradação de triclosan via fotocatalise heterogênea utilizando semicondutor livre e imobilizado. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) - **Universidade Estadual de Ponta Grossa**, Ponta Grossa, 2017.

LODDO, V. *et al.* Heterogeneous Photocatalysis: A Promising Advanced Oxidation Process. Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes, p. 1-43, 2018.

LOZANO, V.L. *et al.* Effects of glyphosate and 2,4-D mixture on freshwater phytoplankton and periphyton communities: a microcosms approach. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v.148, p.1010–1019, 2018.

MACÍAS-TAMEZ, R. *et al.* Comparative Study of the Photocatalytic Degradation of the Herbicide 2,4-D Using WO₃/TiO₂ and Fe₂O₃/TiO₂ as Catalysts. **Water Air Soil Pollut**, v. 228, p. 379, 2017.

MARTINS, R. X. *et al.* Exposure to 2,4-D herbicide induces hepatotoxicity in zebrafish larvae. **Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology**, v. 248, 2021.

MENG, F.; LIU, Y.; WANG, J.; TAN, X.; SUN, H.; LIU, S.; WANG, S. Temperature dependent photocatalysis of g-C₃N₄, TiO₂ and ZnO: Differences in photoactive mechanism. **Journal of colloid and interface science**, v. 532, p. 321-330, 2018.

METCALFE, C.D. *et al.* Pesticides related to land use in watersheds of the Great Lakes basin. **Sci. Total Environ.** v. 648, p. 681–692, 2019.

MILLS, A., O'ROURKE, C. A revised disrupted Langmuir-adsorption model of photocatalysis. **J. Phys. Chem. C**. v. 119, p. 19941-19946, 2015.

MILLS, A., O'ROURKE, C. A revised disrupted Langmuir-adsorption model of photocatalysis. **J. Phys. Chem.** v. C 119, p. 19941-19946, 2015.

MINERO, C. A rigorous kinetic approach to model primary oxidative steps of photocatalytic degradation. **Sol. Energ. Mat. Sol.** v. C 38, p. 421-430, 1995.

MINERO, C. Kinetic analysis of photoinduced reactions at the water semiconductor interface. **Catal. Today**. v. 54, p. 205-216, 1999.

MINERO, C., MAURINO, V., VIONE, D., 2013. Photocatalytic mechanisms and reaction pathways drawn from kinetic and probe molecules. In: **Pichat, P. (Ed.)**, Photocatalysis and Water Purification: From Fundamentals to Recent Applications, first ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Cap 3).

MIRANDA, L. D.; BELLATO, C. R.; FONTES, M. P.; DE ALMEIDA, M. F.; MILAGRES, J. L.; MINIM, L. A. Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 88-97, 2014.

MORALES, E.; MORA, E. S.; PAL, U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. **Revista Mexicana De Física**. v. 53, n. 5, p. 18– 22, 2007.

NJOKU, V.O. *et al.* 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption on to coconut shell-activated carbon: isotherm and kinetic modeling, **Desalin.Water Treat.** v.55, p.132-141. 2014.

NUNES, B. S.; CARVALHO, F. D.; GUILHERMINO, L. M; STAPPEN, G. V. Use of the genus *Artemia* in ecotoxicity testing. **Enviromental Pollution**, v 144, p. 453- 462, 2006.

OLLIS, D.F. Kinetics of liquid phase photocatalyzed reactions: an illuminating approach. **J. Phys. Chem. B** v. 109, p. 2439-2444, 2005.

OLLIS, D.F., PELIZZETTI, E., SERPONE, N., 1989. Heterogeneous photocatalysis in the environment: application to water purification. In: Serpone, N., Pelizzetti, E. (Eds.), **Photocatalysis: Fundamentals and Applications**. John Wiley & Sons, New York, p. 603-637, 1989.

OPPENLANDER, T. Photochemical purification of water and air: Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, reaction mechanisms, reactor concepts. **Weinheim: WileyVCH**, 2007.

PECHINI, M. P. Methodology of preparing lead and alkaline earth, titanates and niobates and coating. **Method using the same to form a capacitor**. Us Patent 3.330.697, 1967.

PELLER, J., WIEST, O., & KAMAT, P. V. Synergy of combining sonolysis and photocatalysis in the degradation and mineralization of chlorinated aromatic compounds. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n.9, p. 1926-1932, 2003.

PÉREZ, D.J., *et al.* Spatial and temporal trends and flow dynamics of glyphosate and other pesticides within an agricultural watershed in Argentina. **Environ. Toxicol. Chem.** v.36 n.12, p. 3206-3216, 2017.

PIERA, E. *et al.* J. 2,4- Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO₂/UVA/O₃ and Fe (II)/UVA/O₃ systems, **Appl. Catal. B**. v.27, p.169-177, 2000.

PIMENTEL, M. F. *et al.* O uso de *Artemia* sp. Como Organismo-Teste para avaliação da Toxicidade das Águas Residuárias do Beneficiamento da Castanha de Caju Antes e após Tratamento em Reator Biológico Experimental. **J. Braz. Soc. Ecotoxicol**, v. 6, n.1, p. 15-22, 2011.

QUADRA, G.R. *et al.* Water pollution: one of the main Limnology challenges in the Anthropocene. **Acta Limnologica Brasiliensia**, vol. 31, n. 203, 2019.

RIBEIRO, P. C. Avaliação da relação ácido cítrico/cátions metálicos na estrutura e morfologia de nanopós de TiO₂ sintetizado pelo método Pechini para uso como fotocatalisador. 105 p. Tese (Doutorado) - **Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande**, Campina Grande, 2011.

RIDEAL, E.K., ELEY, D.D. Adsorption and catalysis on metals. **Discuss. Faraday Soc.** v. 8, p. 96-104, 1950.

RUIZ DE ARCAUTE, C. *et al.* Toxic and genotoxic effects of the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) - based herbicide on the Neotropical fish *Cnesterodon decemmaculatus*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v.128, p. 222-229, 2016.

SAMPAIO, M. J.; LIMA, M. J.; BAPTISTA, D. L.; SILVA, A. M.; SILVA, C. G.; FARIA, J. L. Ag-loaded ZnO materials for photocatalytic water treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 318, p. 95-102, 2017.

SÁNCHEZ, C.; DORIA, J.; et al. Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini). **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 17, p. 3679–3684, 2010.

SARAVANAN, R; KARTHIKEYAN, S.; GUPTA, V. K.; SEKARAN, G.; NARAYANAN, V.; STEPHEN, A. Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. **Materials Science and Engineering C**, v. 33, p. 91- 98, 2013.

SATPAL, S.; BHOPALE, A.; DESHPANDE, P.; ATHAWALE, A. Fabrication of ZnO-functionalized polypyrrole microcomposite as a protective coating to enhance anticorrosion performance of low carbon mild steel. **Journal of applied polymer science**, [s. l.], p. 9, 2020.

SEKAR, M. M. A.; HALLIYAL, A. Low-temperature synthesis, characterization, and properties of lead-based ferroelectric niobates. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, p. 380- 388, 1998.

SINGH, H. K., & MUNEER, M. Photodegradation of a herbicide derivative, 2,4-dichlorophenoxy acetic acid in aqueous. **Research on Chemical Intermediates**, v. 30, n.3, p.317–329, 2004.

SORGELOOS, P.; REMICHE-VAN DER WIELEN, C.; PERSOONE, G.. The use of *Artêmia nauplii* for toxicity tests—a critical analysis. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 2, n. 3- 4, p. 249-255, 1978.

SOTO-ARREOLA, A; HUERTA-FLORES, A. M.; MORA-HERNÁNDEZ, J. M.; TORRESMARTÍNEZ, L. M. Improved photocatalytic activity for water splitting over MFe₂O₄-ZnO (M= Cu and Ni) type-II heterostructures. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 364, p. 433-442, 2018.

TSYGANOK, A.I. *et al.*. Pd-loaded carbon felt as the cathode for selective chlorination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution, **J. Electrochem. Soc.** v.145, p.3844–3850, 1998.

TURCHI, C.S., OLLIS, D.F. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. **J. Catal.** v. 122, p. 178-192, 1990.

VERGER, P.J.P., BOOBIS, A.R., Reevaluate pesticides for food security and safety. **Science**. v. 341, n. 6147, p. 717–718, 2013.

VIEIRA, E. M. *et al.* Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2, 4 diclorofenoxiacético (2, 4-D) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Química Nova**. v. 22, n. 3, p. 305-308, 1999.

VINATEA, J. E. *Artemia*- Um ser vivo excepcional. Ed. Panorama da Aquicultura Ltda, Rio de Janeiro, **revista Panorama da Aquicultura**, vol 4, n. 25, p. 8-9, 1994.

VOGEL, S. S. *et al.* Calcium influx is required for endocytotic membrane retrieval. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 96, n. 9, p. 5019-5024, 1999. Worldatlas (2018). Disponível em: <<https://www.worldatlas.com/articles/top-pesticide-consuming-countries-of-the-world.htm>> Acessado em: 11 de janeiro de 2022.

XU, Y., LANGFORD, C. Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity. **J. Photochem. Photobiol.** v. A 133, p. 67-71, 2000.