

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Fotodegradação do Ácido 2,4-diclorofenoxiacético
usando o nanomaterial TiO₂@SBA-15 e avaliação da
toxicidade dos subprodutos fotocatalíticos pelo teste *Allium*
*cepa***

REGIANE TEIXEIRA DA SILVA

ORIENTADOR: PROF. DR. GERALDO EDUARDO DA LUZ JÚNIOR

Teresina – PI
2020

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO PIAUÍ

CENTRO DE CIÊNCIAS DA NATUREZA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Fotodegradação do Ácido 2,4-diclorofenoxiacético usando o nanomaterial $\text{TiO}_2\text{@SBA-15}$ e avaliação da toxicidade dos subprodutos fotocatalíticos pelo teste *Allium* *cepa*

REGIANE TEIXEIRA DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior

Teresina – PI
2020

Fotodegradação do Ácido 2,4-diclorofenoxiacético usando o nanomaterial TiO₂@SBA-15 e avaliação da toxicidade dos subprodutos fotocatalíticos pelo teste *Allium cepa*

REGIANE TEIXEIRA DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Estadual do Piauí, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Química – Área de concentração: Química.

Aprovado em 26 de junho de 2020.

Membros da Banca:

Prof Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior
(Presidente da Banca – UESPI)

Prof. Dr. Reginaldo da Silva Santos
(Membro Titular – UESPI)

Prof(a). Dr(a). Anne Gabriella Dias Santos
(Membro Titular – UERN)

Prof. Dr. Laécio Santos Cavalcante
(Membro Suplente –UESPI)

Teresina – PI

2020

Dedico essa e outras vitórias aos meus amados pais, Reginaldo P. da Silva e Iracema S. Teixeira, que sempre me apoiaram e lutaram por minha educação, bem estar e felicidade. Às minhas irmãs Reginara T. da Silva e Maria Clara de A. T. da Silva, que sempre me incentivaram e motivaram. Ao meu namorado Dhonnatan Fernando C. de Sousa, pelo companheirismo, cumplicidade, apoio e compreensão em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

- ❖ Primeiramente à Deus, por ser o Senhor e Consolador da minha vida, por ter me concedido força e dedicação para realização desse sonho e pela oportunidade de trilhar neste caminho;
- ❖ Aos meus pais, Reginaldo Pinto da Silva e Iracema Silva Teixeira e irmãs Reginara Silva e Maria Clara pelo apoio incansável em todos os momentos da minha vida e amor incondicional;
- ❖ Ao meu companheiro de vida Dhonnatan Fernando pelo companheirismo, compreensão em todos os momentos e dedicação nesta jornada;
- ❖ Ao meu orientador professor Dr. Geraldo Eduardo da Luz Júnior, pela orientação e esclarecimentos, pela autonomia e confiança depositadas em mim e pelos ensinamentos, apoio, disponibilidade e paciência durante esta jornada;
- ❖ Aos professores Reginaldo da Silva Santos e Laécio Santos Cavalcante por contribuírem de forma essencial para realização deste trabalho;
- ❖ Aos meus companheiros do Grupo de Pesquisa “Catálise e Biocombustíveis” e amigos, por todos os momentos compartilhados durante esta trajetória, os quais contribuíram para formação de laços de amizades sólidas. Em especial, à Andressa Lowrhana, Maciel Lima, Aline Brandão, Sâmia Braga, Renata Carneiro e Tatiana Lopes pelo companheirismo, motivação e disponibilidade em ajudar durante essa trajetória;
- ❖ Aos meus familiares (avôs, tios, padrinhos e primos) que sempre se fizeram presentes, motivando e apoiando para atingir meus objetivos;
- ❖ Aos meus pastores, Max Milhomem e Emília Milhomem e líderes Wandersom Sousa e Érika Cristina, por todas as orações, direcionamentos, palavras de incentivo e por todo apoio;
- ❖ À professora Francielle Aline Martins e ao aluno Marcos Ferreira pela realização do bioensaio com *Allium cepa*.
- ❖ Às instituições parceiras UFPI, UFSCar e UERN pela contribuição com as caracterizações para a realização do trabalho;
- ❖ À Universidade Estadual do Piauí pelo concedimento da bolsa, pela oportunidade de realização da pesquisa e por contribuir para o meu crescimento profissional e pessoal.

*“Não fui eu que lhe ordenei? Seja forte e corajoso!
Não se apavore, nem se desanime, pois o Senhor, o
seu Deus, estará com você por onde você andar.”*

(Josué 1:9)

RESUMO

SILVA, R. T. **Fotodegradação do Ácido 2,4-diclorofenoxiacético usando o nanomaterial TiO₂@SBA-15 e avaliação da toxicidade dos subprodutos fotocatalíticos pelo teste *Allium cepa*.** 2020. 64 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual do Piauí. Teresina

Neste estudo foi investigada a fotodegradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) usando nanopartículas de TiO₂ suportadas na peneira molecular SBA-15, obtida pelo método de ancoragem *in situ* (ISA). Os resultados obtidos por DRX revelaram que a incorporação do TiO₂ não destruiu a estrutura característica da peneira molecular e o espectro Raman mostrou os modos ativos para a fase anatasa das nanopartículas de TiO₂ ancoradas na matriz SBA-15. As imagens de MEV revelaram um arranjo hexagonal organizado em estruturas semelhantes a cordas. Os espectros de UV-Vis mostraram que o TiO₂ ancorado na SBA-15 exibiu absorção de luz na região UV. Como a reação catalítica é afetada pela carga superficial do catalisador e por sua interação com as moléculas de poluentes, foi realizada análise de Potencial Zeta que revelou uma carga superficial negativa para amostras, essa carga afetou o processo de adsorção. O catalisador TiO₂@SBA-15 mostrou uma eficiência fotocatalítica de 82,11% na degradação do herbicida 2,4-D em 180 minutos de irradiação UV, além disso não foi observada perda considerável da atividade fotocatalítica ao reutilizar o material por três ciclos, com 82,11%; 74,4% e 74% de eficiência fotocatalítica no 1º, 2º e 3º ciclo, respectivamente. Os resultados do bioensaio com *Allium cepa* mostraram que a solução inicial de 2,4-D (1×10^{-5} mol L⁻¹) induz a danos cromossômicos e inibe o crescimento das raízes, após 24 h de exposição, porém os resíduos provenientes do ensaio fotocatalítico exibiram resultados semelhantes ao controle negativo (água destilada). Portanto, o material TiO₂@SBA-15 apresentou resultados promissores como fotocatalisador na degradação do herbicida 2,4-D.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea, Degradação, Toxicidade, Herbicida 2,4-D, Dióxido de titânio.

ABSTRACT

In this study was investigated the photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using TiO₂ nanoparticles supported on SBA-15 molecular sieve, obtained by the *in-situ* anchoring (ISA) method. Results obtained by XRD revealed that the incorporation of the TiO₂ not destroyed the characteristic structure of the molecular sieve and Raman spectrum showed actives modes for anatase phase of TiO₂ nanoparticles anchored onto SBA-15 matrix. SEM images revealed a hexagonal arrangement organized into rope-like structures. UV-Vis spectra showed that TiO₂ anchored into SBA-15 exhibited light absorption in the UV region. As catalytic reaction is affected by surface charge of the catalyst and by its interaction with pollutants molecules, zeta potential analysis was performed that revealed a negative surface charge for samples, this charge affected adsorption process. TiO₂@SBA-15 catalyst showed a efficiency photocatalytic of 82.11% in the degradation of 2,4-D herbicide in 180 minutes of UV radiation, besides it was not observed considerable loss of the photocatalytic activity when reusing the catalyst for three times, with 82.11%; 74.4% and 74% of photocatalytic efficiency in the 1st, 2nd and 3rd cycle, respectively. The *Allium cepa* bioassay results showed that 2,4-D initial solution (10⁻⁵ M) induce to chromosomal damage and inhibiting the growth of roots, after 24 h of exposition, however residues coming from the photocatalytic assay exhibited similar results to the negative control (distilled water). Therefore, the material TiO₂@SBA-15 showed promising as photocatalyst results in the degradation of 2,4-D herbicide.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, Degradation, Toxicity, 2,4-D herbicide, Titanium dioxide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Dinâmica dos pesticidas no meio ambiente.....	20
Figura 2.2. Estrutura do ácido 2,4-diclorofenoxiacético.....	22
Figura 2.3. Mecanismo de fotoativação de um semicondutor.....	26
Figura 2.4. Estruturas cristalina dos polimorfos naturais do TiO ₂	27
Figura 2.5. Estrutura hexagonal de poro da SBA-15	29
Figura 3.1. Esquema da síntese da peneira molecular SBA-15.....	33
Figura 3.2. Esquema de síntese da dispersão de nanopartículas de TiO ₂	34
Figura 4.1. DRX de baixo (A) e alto (B) ângulo das amostras SBA-15 e TiO ₂ @SBA-15.....	38
Figura 4.2. Espectro Raman das amostras SBA-15 (A) e TiO ₂ @SBA-15 (B)	40
Figura 4.3. Microscopia eletrônica de varreduras das amostras de SBA-15 (A) e TiO ₂ @SBA-15 (B)	41
Figura 4.4. Espectro de UV-Vis das amostras de SBA-15 (a), TiO ₂ @SBA-15 (b) e TiO ₂ (c)	42
Figura 4.5. Gráfico de redução da concentração relativa da solução do herbicida 2,4-D na presença das amostras (fotocatálise) e somente luz UV (fotólise) após 180 minutos sob irradiação	44
Figura 4.6. Espectros de absorção obtidos a partir da reação fotocatalítica da solução do herbicida 2,4-D a 1×10^{-5} mol L ⁻¹ com a amostra TiO ₂ @SBA-15 após 180 min de irradiação UV	45
Figura 4.7. Esquema de ionização das moléculas do herbicida 2,4-D.....	45
Figura 4.8. Eficiência catalítica da reação do herbicida 2,4-D sem (a) e com o sequestrante de buracos (h ⁺) (b)	46
Figura 4.9. Espectros de absorção obtidos a partir da reação fotocatalítica da solução do herbicida 2,4-D a 1×10^{-5} mol L ⁻¹ com a amostra TiO ₂ após 180 min de irradiação UV	47
Figura 5.0. Gráfico cinético $\ln(C/C_0)$ da degradação do herbicida 2,4-D com a amostra de TiO ₂ @SBA-15 após 180 minutos de irradiação UV	48
Figura 5.1. Reutilização do fotocatalisador TiO ₂ @SBA-15 na degradação das moléculas do herbicida 2,4-D	49

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Ingredientes ativos mais vendidos no Brasil em 2018.....	22
Tabela 2.2 Limites máximos permitidos de 2,4-D em águas segundo o CONAMA.....	23
Tabela 2.3. Sistemas de geração de radicais hidroxila típicos de processos oxidativos avançados.	25
Tabela 4.1. Propriedades estruturais das amostras.....	39
Tabela 4.2. Valores de potencial zeta para amostras.	43
Tabela 4.3. Comprimento médio das raízes de <i>Allium cepa</i> após 24 h de exposição aos grupos controle negativo (CN) e controle positivo (CP), solução inicial de 2,4-D (SI) e resíduos fotocatalíticos (RF)	50
Tabela 4.4. Índice mitótico e alterações cromossômicas em células meristemáticas de <i>Allium cepa</i> após 24 h de exposição aos grupos controle negativo (CN) e controle positivo (CP), solução inicial de 2,4-D (SI) e resíduo fotocatalítico (RF)	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

a₀ – Parâmetro de rede

AC – Aberrações Cromossômicas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BC – Banda de Condução

BN – Broto Nuclear

BV – Banda de Valência

C-metáfase – Etapa de condensação cromossômica e alinhamento dos cromossomos na região mediana

CN – Controle Negativo

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

CP – Controle Positivo

DRX – Difração de Raios-X

EPA – *Environmental Protection Agency* - Agência de Proteção Ambiental do Estados Unidos

EROs – Espécies Reativas de Oxigênio

IARC – *International Agency for Research on Cancer* – Agência Internacional de Pesquisa em Câncer

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IM – Índice Mitótico

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MMA – Ministério do Meio Ambiente

MMS – Metilmetanosulfonato

MN – Micronúcleo

MS – Ministério da Saúde

OMS – Organização Mundial da Saúde

PIE – Ponto Isoelétrico

pH – Potencial Hidrogeniônico

Pluronic P123 – Copolímero tribloco (EO₂₀PO₇₀EO₂₀)

PNDA – Programa Nacional de Defensivos Agrícolas

POAs – Processos Oxidativos Avançados

PPA – Potencial de Periculosidade Ambiental

QC – Quebras Cromossômicas

RF – Resíduo fotocatalítico

SBA-15 – *Santa Barbara Amorphous of number 15*- material mesoporoso a base de silicatos com estrutura hexagonal de poros, utilizada como suporte catalítico

SEI – Sistema Eletrônico de Informação

SI – Solução Inicial de 2,4-D (1×10^{-5} mol L⁻¹)

SINAN – Sistema de Informação de Agravos de Notificação

TEOS – Tetraetilortosilicato

TiO₂@SBA-15 – SBA-15 impregnada com nanopartículas de TiO₂

UV – Radiação Ultravioleta

η – Eficiência fotocatalítica

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	14
1.1 APRESENTAÇÃO	14
1.2 OBJETIVOS	17
1.2.1 Geral	17
1.2.2 Específicos	17
CAPÍTULO 2 - REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
2.1 PESTICIDAS: CONTEXTO HISTÓRICO E ASPECTOS AMBIENTAIS RELACIONADOS À SUA UTILIZAÇÃO.....	18
2.2 HERBICIDA 2,4-D: ASPECTOS GERAIS RELACIONADOS À SUA APLICAÇÃO .	21
2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA	24
2.4. TiO ₂ SUPORTADO COMO FOTOCATALISADOR	27
2.5. BIOENSAIO DE TOXICIDADE <i>Allium cepa</i> COM SUBPRODUTOS FOTOCATALÍTICOS	30
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL	32
3.1 MATERIAIS E REAGENTES	32
3.2 SÍNTESE MATERIAIS	32
3.2.1 Síntese da peneira molecular SBA-15	32
3.2.2 Síntese nanopartículas de TiO ₂	33
3.2.3 Síntese do catalisador TiO ₂ @SBA-15.....	34
3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	35
3.3.1 Difração de raios X	35
3.3.2 Espectroscopia Raman.....	35
3.3.3 Espectroscopias na região do UV-Vis.....	35
3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	35
3.3.5 Potencial zeta	36
3.4 TESTE FOTOCATALÍTICO	36
3.5 ENSAIO DE CITOTOXICIDADE, GENOTOXICIDADE E MUTAGENICIDADE UTILIZANDO <i>Allium cepa</i> COMO BIOINDICADOR DOS SUBPRODUTOS CATALÍTICOS	37

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	38
4.1.1 Difratomia de Raios-X	38
4.1.2 Espectroscopia Raman.....	40
4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	41
4.1.4 Espectroscopia na região do UV-Vis	41
4.1.5 Potencial Zeta.....	43
4.2 TESTES FOTOCATALÍTICOS.....	43
4.2.1 Fotodegradação e cinética.....	43
4.3 ENSAIOS DE TOXICIDADE.....	49
CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES FINAIS	53
5.1 Considerações Finais.....	53
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS	54

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

Em decorrência do desenvolvimento agroindustrial, o manuseio, a dosagem e o descarte de pesticidas de forma inadequada tem resultado em intensa poluição de solos e águas superficiais e subterrâneas, sendo uma preocupação corrente nos dias atuais. Este desenvolvimento é fomentado pela crescente demanda por alimentos, a qual contribui para o uso acentuado de pesticidas para melhorar o rendimento agrícola [1,2]. Essa classe de compostos é, sem dúvida, o maior grupo de compostos tóxicos e perigosos que provocam poluição generalizada atualmente [3].

A maioria dos pesticidas é solúvel em água e, portanto, podem ser facilmente carregados para águas superficiais, como lagos e rios, ou subterrâneas provocando a contaminação e intoxicação de organismos aquáticos e de seres humanos [4]. Além disso, são também bioacumulativos, altamente carcinogênicos e mutagênicos e podem gerar alterações no sistema endócrino [5].

O descarte de resíduos tóxicos provenientes do setor agrícola resulta no surgimento de novos contaminantes e poluentes, os quais ocasionam o desequilíbrio de cadeias alimentares, provocando graves prejuízos à humanidade [6]. Os herbicidas destacam-se entre os pesticidas por serem largamente empregados no controle de plantas daninhas latifoliadas e são utilizados no cultivo, principalmente, de cana-de-açúcar, soja [7] arroz [8], tabaco, algodão [9] e feijão [10]. O uso acentuado de herbicidas para maior proteção das culturas é a principal fonte de poluição baseada em pesticidas [6].

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é um dos herbicidas mais utilizados em todo o mundo para fins agrícolas, devido à sua relação custo-benefício, fácil disponibilidade e amplo espectro de controle em comparação à outras opções no mercado [9]. No entanto, por ser considerado tóxico pela Organização Mundial de Saúde (OMS) e devido à sua baixa adsorção no solo é facilmente encontrado no meio ambiente, alcançando águas superficiais ou

subterrâneas por escoamento superficial ou infiltração, lixiviação e percolação do solo, podendo trazer danos ao meio ambiente e à saúde humana [9, 11,12].

Desta forma, a comunidade científica tem dado grande atenção aos processos de tratamento de efluentes contendo 2,4-D. Entretanto, os métodos convencionais, como adsorção em carvão ativado [13] e tratamentos biológicos [14] apesar de serem utilizados nesse tratamento, não apresentam resultados satisfatórios pois não levam à mineralização desse herbicida [9].

Como alternativa, os Processos Oxidativos Avançados têm apresentado resultados satisfatórios na degradação desses contaminantes recalcitrantes e, portanto, atraíram grande interesse entre os ambientalistas como um dos métodos mais promissores para remoção de herbicidas do meio aquoso [6,9]. Estes processos baseiam-se na geração de radicais oxidantes, principalmente hidroxilas ($\bullet\text{OH}$), os quais são altamente reativos e não seletivos e podem reagir com a maioria dos poluentes orgânicos [15]. A degradação do 2,4-D foi estudada por diferentes sistemas de POAs, como processos de ozonização [16], eletrocatalise [17], fóton-fenton [18] e fotocatalise [7].

Dentre os processos fotocatalíticos, a fotocatalise heterogênea tem apresentado resultados promissores e atrativos na degradação desse poluente. Neste processo, são utilizados semicondutores, como o TiO_2 , largamente utilizado em fotocatalise [19-23].

O TiO_2 ganha destaque devido às suas excelentes propriedades fotocatalíticas, além de apresentar baixa toxicidade, estabilidade química e fotoquímica e disponibilidade. Entretanto, desafios são enfrentados, no que diz respeito ao tamanho de partícula e sua aplicação em meio aquoso, sendo reportado a ocorrência de aglomeração das nanopartículas de TiO_2 , o que implica na redução da área superficial e conseqüentemente, redução da atividade fotocatalítica. Além disso, as nanopartículas, embora apresentem alta atividade são difíceis de serem recuperadas por centrifugação ou filtração, tornando a sua utilização inviável em escala industrial [24,25].

Em virtude dessas limitações, muitos estudos têm sido realizados utilizando nanopartículas de diversos semicondutores suportadas em SBA-15 [26-29], uma peneira molecular mesoporosa (diâmetro médio: 3 a 10 nm) com estrutura de poros unidirecionais, elevada área superficial (700 a 800 m^2/g) e boa estabilidade térmica e hidrotérmica. O suporte proporciona maior dispersão dos sítios ativos e maior taxa de recuperação do catalisador, permitindo que este possa ser reutilizado, reduzindo os custos dos processos [30-32].

Diante disso, inúmeros estudos e tecnologias têm sido desenvolvidos empregando a fotocatalise heterogênea como método alternativo e eficiente na redução dos danos causados

pelo 2,4-D [1,2,6,7,9]. Neste trabalho, foi realizada a impregnação dos sítios de TiO_2 na peneira molecular SBA-15 e a investigação deste material na fotodegradação do herbicida 2,4-D, bem como a avaliação da atividade toxicológica (genotoxicidade, citotoxicidade e mutagenicidade) dos subprodutos de degradação do herbicida por meio do teste *Allium cepa*, para confirmar a eficiência fotocatalítica do tratamento.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Geral

- Investigar a fotodegradação do herbicida 2,4-D utilizando nanopartículas de TiO_2 ancoradas em SBA-15, verificando a eficiência do tratamento pelo teste *Allium cepa* dos subprodutos de degradação do herbicida.

1.2.2 Específicos

- Obter nanopartículas de TiO_2 dispersas pelo método sol-gel.
- Sintetizar a peneira molecular SBA-15 pura (sem adição de sítios ativos) pelo método hidrotérmico;
- Realizar a impregnação das nanopartículas de TiO_2 no suporte pelo método de ancoragem *in-situ* (ISA) para obtenção do material $\text{TiO}_2@$ SBA-15 na razão molar Si/Ti=75;
- Caracterizar as amostras por Difração de Raios-X, Espectroscopia Raman, Espectroscopia da região do UV-Vis, Microscopia Eletrônica de Varredura e Potencial Zeta;
- Realizar estudo sobre o desempenho fotocatalítico do material $\text{TiO}_2@$ SBA-15 com o 2,4-D;
- Comparar a eficiência catalítica do material $\text{TiO}_2@$ SBA-15 em relação às nanopartículas de TiO_2 , SBA-15 pura e a radiação UV (fotólise).
- Verificar a capacidade de reutilização do material $\text{TiO}_2@$ SBA-15, a partir da realização de ciclos catalíticos.
- Realizar bioensaios de toxicidade por meio do teste *Allium cepa* para avaliar o potencial toxicológico (mutagênico, citotóxico e genotóxico) dos resíduos fotocatalíticos.

Capítulo 2

REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 PESTICIDAS: CONTEXTO HISTÓRICO E ASPECTOS AMBIENTAIS RELACIONADOS À SUA UTILIZAÇÃO

A prática da agricultura pela humanidade é datada há mais de dez mil anos, contudo a utilização intensiva de pesticidas existe há pouco mais de meio século. Teve início na década de 40 (contexto da II Guerra Mundial) e caracterizou-se pela “Era dos pesticidas químicos sintéticos”, onde inseticidas organoclorados e organofosforados foram descobertos e os herbicidas baseados em hormônios sintéticos foram desenvolvidos com foco em reverter a grande deficiência na produção agrícola frente às necessidades mundiais [33-35].

Diante disso, o incentivo às indústrias químicas contribuiu para a produção em larga escala de pesticidas (insumos químicos) no combate de pragas de lavouras, responsáveis pela grande redução na produção mundial de alimentos, além da utilização de insumos mecânicos (tratores e implementos, que substituíram a força de trabalho humana por maquinaria) e biológicos (sementes geneticamente modificadas). Essa “modernização” da agricultura ficou conhecida como “Revolução Verde” e ocorreu no final dos anos 50 e início dos anos 60 [34, 36, 37]. Esse movimento chegou ao Brasil na década de 60 com a implantação do Programa Nacional de Defensivos Agrícolas (PNDA), o qual vinculava a utilização de pesticidas à concessão de créditos agrícolas (incentivada pelo Estado), ganhando impulso na década de 70 [37,38].

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) o termo pesticida é definido como qualquer substância ou mistura de substâncias utilizada na prevenção, destruição, repulsão ou atenuação de qualquer “praga”, sendo estas divididas em categorias como ervas daninhas, insetos, fungos, nematóides, roedores, microorganismos, entre outros. [39, 40].

A utilização de pesticidas requer o conhecimento de suas principais propriedades físicas e químicas para avaliar interações com o solo e a possibilidade de contaminação e transporte, em meio aquoso. Os pesticidas classificam-se em 6 categorias toxicológicas para seres

humanos: I (rótulo vermelho) - extremamente tóxico, II (rótulo vermelho) - altamente tóxico, III (rótulo amarelo) – moderadamente tóxico, IV (rótulo azul) – pouco tóxico, V (rótulo azul) - improvável de causar dano agudo e VI (rótulo verde) - Produto Não Classificado [41].

Os pesticidas podem ser classificados também quanto à espécie alvo como: herbicida, fungicida, inseticida, nematocida, moluscida e raticida. Destes, os grupos mais comercializados para a produção agrícola são os herbicidas, fungicidas e inseticidas [42].

Quanto ao modo de ação, podem ser classificados em sistêmicos e não-sistêmicos ou de contato. Os não-sistêmicos ou de contato são aqueles que não penetram no tecido vegetal, desta forma não são transportados pelo sistema vascular da planta, são mais obsoletos e foram os primeiros tipos de pesticidas a serem produzidos. Os pesticidas sistêmicos são capazes de serem absorvidos pelas cutículas do tecido vegetal, alcançando o sistema vascular e atingindo todo o organismo do vegetal, são mais atuais e foram produzidos a partir de 1940 [43].

Os pesticidas podem atingir as matrizes ambientais por meio de um fenômeno denominado de “deriva” que ocorre quando o produto não atinge o alvo (a lavoura) e é liberado no ar, solo, água, entre outros contaminando o entorno e afetando os organismos presentes nesses ecossistemas, incluindo os seres humanos [44]. Dessa forma, a contaminação por pesticidas é considerada uma poluição difusa devido à sua complexa dinâmica no meio ambiente [45].

Os pesticidas quando aplicados nas áreas de cultivo, podem ser absorvidos pelo vegetal ou degradados por vias químicas, fotólise ou ação microbiana. No entanto, compostos com alta persistência podem manter-se inalterados. As moléculas do pesticida podem ser adsorvidas nas partículas do solo, desorvidas a partir dessas mesmas partículas, posteriormente sofrer lixiviação (lavagem do solo pela água da chuva) e atingir águas subterrâneas ou, ainda, serem transportadas para águas superficiais por escoamento superficial. Quando volatilizados, as moléculas na forma de gás ou de vapor podem ser levadas por muitos quilômetros, atingindo áreas muito distantes da região de aplicação. A Figura 2.1 apresenta a dinâmica dos pesticidas no meio ambiente [46-48].

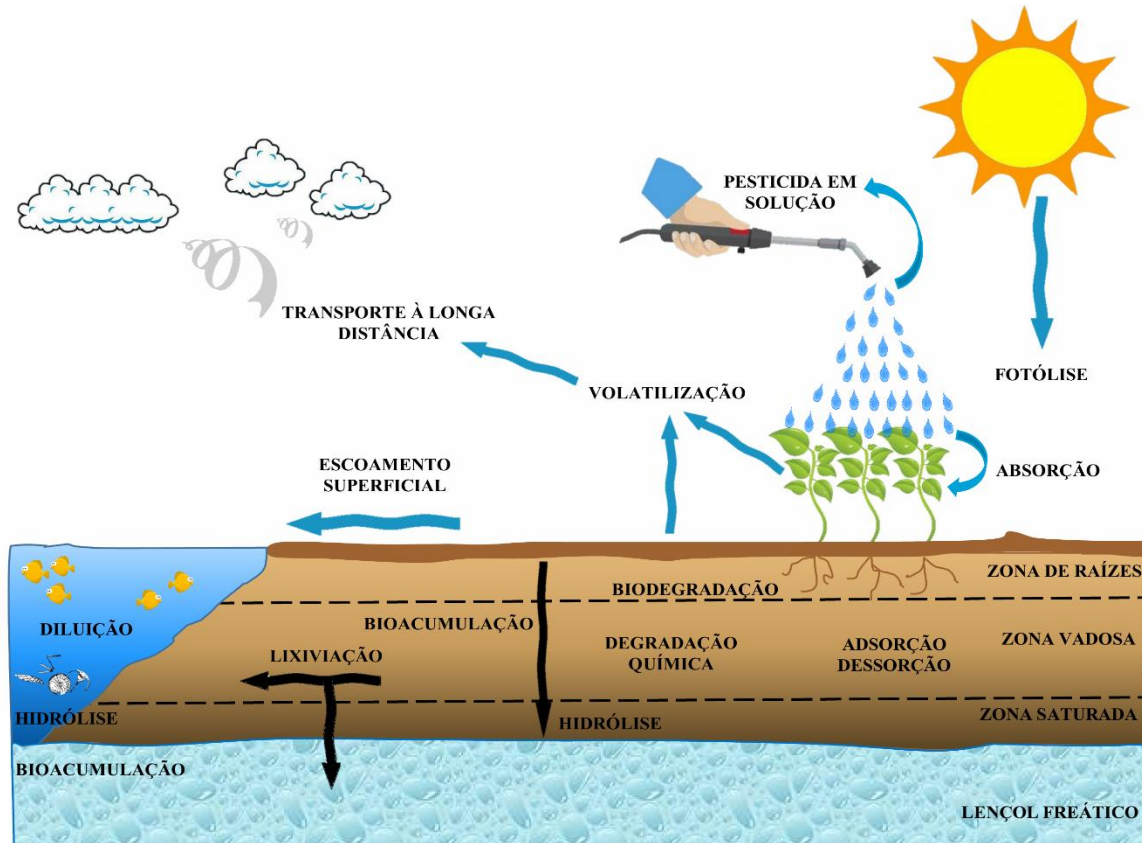


Figura 2.1. Dinâmica dos pesticidas no meio ambiente. Adaptado de [49].

Os pesticidas são tipicamente persistentes, se acumulam em sedimentos ou se bioacumulam na biota, são transferidos por longas distâncias pela deriva ocasionada pelos ventos, provocando a contaminação de compartimentos ambientais, como solo e/ou águas superficiais. Essa contaminação pode ocorrer também pelo descarte ou disposição inadequados de embalagens vazias de pesticidas, permitindo contato de resíduos tóxicos com o solo, a água e organismos vivos [47,50].

No Brasil, a Lei 7.802/89 regulamenta os pesticidas no que diz respeito à pesquisa, experimentação, produção, embalagem e rotulagem, transporte, armazenamento, comercialização, propaganda comercial, utilização, importação, exportação, destino final dos resíduos e embalagens, registro, classificação, controle, inspeção e fiscalização. Anterior a esta lei, essas questões eram somente regulamentada por portarias ministeriais. De acordo com a referida lei, os órgãos competentes para regulação e fiscalização das atividades relacionadas aos pesticidas são o Ministério da Saúde (MS), através da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e Ministério do Meio Ambiente (MMA), através do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) [51].

2.2 HERBICIDA 2,4-D: ASPECTOS GERAIS RELACIONADOS À SUA APLICAÇÃO

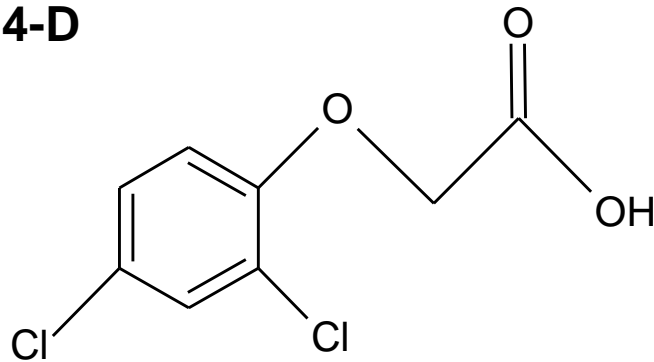
Os herbicidas são agroquímicos utilizados no controle das plantas daninhas, podendo ter efeito estendido a outros organismos vivos, como insetos, peixes e seres humanos, provocando contaminação ambiental e danos à saúde dos trabalhadores no campo [52].

Dentre os pesticidas utilizados, os herbicidas são os mais consumidos, com destaque no Brasil que é o segundo maior consumidor no mundo [53]. Esses compostos representam uma ferramenta amplamente utilizada na administração de plantas daninhas em sistemas agrícolas [54,55]. No entanto, a dosagem correta é um dos principais focos durante a aplicação de herbicidas, pois administrar quantidades imprecisas e uso abusivo além de perdas econômicas, aumentam o risco de contaminação ambiental e possíveis danos a organismos não-alvo [56].

Os herbicidas podem ser classificados em duas categorias principais conforme seu mecanismo de atuação. A primeira faz parte aqueles que afetam a fotossíntese, levando à morte devido à falta de energia. Estes herbicidas são chamados de inibidores de fotossíntese, exemplificado pela Simazina. E a segunda, é formada pelos herbicidas denominados de herbicidas auxínicos ou mimetizadores de auxina, um fito-hormônio natural presente nas plantas responsável pela regulação e coordenação do metabolismo, crescimento e desenvolvimento da planta. Esta categoria leva a planta à morte por meio de alterações metabólicas e bioquímicas, devido a um efeito de superconcentração de auxina que ocasiona um desequilíbrio nas interações hormonais, causando danos severos às plantas [57,58].

A categoria de herbicidas auxínicos é representada principalmente pelos herbicidas com grupo químico fenoxiacético, tal como o ácido 2,4-diclorofenoxiacético, ou 2,4-D, herbicida amplamente utilizado na agricultura para o controle seletivo de plantas daninhas latifoliadas em culturas de cereais [10, 56,60]. O 2,4-D foi desenvolvido durante a Segunda Guerra Mundial e introduzido no mercado na década de 1940 [10,11]. Em virtude da sua eficiência, seletividade, baixo custo e amplo espectro no controle de pragas, tornou-se um dos herbicidas mais utilizados em todo o mundo [61].

Este herbicida é composto orgânico sintético, de massa molar 221,04 g/mol, cuja fórmula estrutural é representada na Figura 2.2. Sendo encontrado no estado sólido como flocos, pó cristalino ou não, ou ainda como material maciço. Apresenta coloração branca, podendo ser inodoro ou possuir um odor fenólico, com ponto de fusão entre 135 e 142°C e ponto de ebulição em 160°C. Apresenta solubilidade em diversos compostos, como cetonas, álcalis aquosos, álcoois e éteres [62].

2,4-D**Figura 2.2.** Estrutura do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (Autoria Própria).

Países em desenvolvimento com vocação agrícola, como os países da América do Sul, principalmente Argentina e Brasil são os principais mercados para o 2,4-D. Dados do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) revelaram que este herbicida foi o segundo pesticida mais vendido no país em 2018 (Tabela 2.1) com 48.921,25 toneladas [63], apresentando uso agrícola no controle de plantas infestantes nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagem, soja, sorgo e trigo [64].

Tabela 2.1 Ingredientes ativos mais vendidos no Brasil em 2018.

OS 10 INGREDIENTES ATIVOS (IA) MAIS VENDIDOS EM 2018		
Unidade de medida: toneladas de IA		
Ingrediente Ativo	Vendas	Ranking
Glifosato e seus sais	195.056,02	1°
2,4-D	48.921,25	2°
Mancozebe	40.549,92	3°
Atrazina	28.799,34	4°
Acefato	24.656,79	5°
Dicloreto de paraquate	13.199,97	6°
Enxofre	10.409,69	7°
Imidacloprido	10.021,22	8°
Óleo mineral	9.112,53	9°
Oxicloreto de cobre	8.018,65	10°

Embora seja amplamente utilizado, o 2,4-D faz parte da classe de pesticidas organoclorados, apresentando elevada toxicidade, persistência ambiental e bioacumulação na biota aquática (principalmente), além da solubilidade em água, o seu baixo coeficiente de adsorção no solo de 0,067-1,1 cm³/g sugere que ele tem um alto potencial de lixiviação, o que facilita sua migração e transporte para os arredores imediatos, representando um risco potencial para a vida humana e aquática. Sendo encontrado em águas superficiais, no ar, em alimentos para consumo humano, em urina e em água potável em concentrações na faixa de 1,8 a 4,6 ng/g no solo e 2,2 a 3,2 µg/L em água potável [10,11, 65, 66].

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabelece na Resolução nº 327/2005 os limites aceitáveis de 2,4-D, enquanto parâmetro orgânico, para cada classificação de águas doce, salina e salobra [67], estando estes dispostos na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Limites máximos permitidos de 2,4-D em águas segundo o CONAMA.

LIMITES MÁXIMOS DE 2,4-D PERMITIDOS EM ÁGUAS	
Água Doce (salinidade ≤ 0,5%)	Valor máximo (µg/L)
Classe 1 (destinada ao consumo humano após tratamento simples)	4,0
Classe 3 (destinada ao consumo humano após tratamento convencional ou avançado)	30,0
Água Salina (salinidade ≥ 30%)	
Classe 1 (destinada à recreação de contato primário e pesca)	30
Água salobra (salinidade entre 0,5 e 30%)	
Classe 1 (destinada ao consumo humano após tratamento convencional ou avançado)	10

Atribui-se ao 2,4-D a classificação toxicológica I (extremamente tóxico) para seres humanos [64] e em relação ao potencial de periculosidade ambiental (PPA) o 2,4-D é considerado perigoso (Classe III), numa classificação que vai de I (máximo PPA) a IV (mínimo PPA) [68].

Foi classificado pela *International Agency Research Cancer* (IARC) como possível carcinógeno humano (classe 2B - cancerígeno) [59]. Em mamíferos este herbicida pode atacar

o sistema nervoso central, coração e o fígado. Em seres humanos, por inalação e exposição prolongada pode provocar tonturas, diarreias, tosse, fraqueza e até perda temporária de coordenação muscular, malformação fetal (gestantes ocupacionais), efeito tóxicos sobre os sistema neurológico, desregulador do sistema endócrino e reprodutor, além de causar elevada irritação na pele e nos olhos (podendo levar a perda da visão) principalmente devido à manipulação inadequada do produto [6,10,69].

Tendo em vista a problemática de saúde pública e ambiental gerada pelo efeitos nocivos do 2,4-D no meio ambiente, inúmeros métodos têm sido aplicados no tratamento de efluentes contendo esse herbicida, como adsorção em carvão ativado e biodegradação [13,14]. Embora o tratamento biológico seja ecologicamente viável, exige longos períodos de duração para degradar os compostos biorecalcitrantes, o que acaba resultando em maiores custos. Além disso, a eficiência na degradação desses compostos por métodos biológicos é incomum, devido às suas características tóxicas e resistência à biodegradação. O processo de adsorção é um método não destrutivo que transfere apenas o poluente de uma fase para outra, persistindo a mesma problemática [9].

De forma geral, os estudos realizados quanto ao tratamento de efluentes contendo 2,4-D buscam desenvolver sistemas que promovam, não somente a remoção deste composto, como também, sua completa mineralização, como é o caso da utilização dos Processo Oxidativos Avançados (POAs), processos químicos que caracterizam-se por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies oxidantes [9,15,47].

2.3 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: APLICAÇÃO DA FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA

Nos últimos anos, a utilização dos Processos Oxidativos Avançados (POAs) na degradação de poluentes orgânicos tem se mostrado muito eficiente. Nestes processos são gerados espécies oxidantes ($\bullet\text{OH}$, $\text{O}_2\bullet^-$, $\text{HO}_2\bullet^-$, etc), principalmente radicais hidroxila os quais são altamente reativos ($E^\circ=2,80\text{ V}$), oxidantes e não seletivos que aumentam a capacidade e a velocidade de degradação de espécies orgânicas. Os POAs apresentam alta eficiência na remoção de poluentes não biodegradáveis ou de alta persistência, para os quais, os tratamentos convencionais de efluentes não são efetivos. Nesses processos diversos poluentes orgânicos são transformados em espécies químicas menos complexas e ofensivas ao meio ambiente e de menor massa molecular (sais inorgânicos, água ou dióxido de carbono) [47,70,71].

Os radicais $\bullet\text{OH}$ podem ser gerados por meio de sistemas homogêneos (quando o catalisador e os reagentes estão dispersos na mesma fase) ou sistemas heterogêneos (quando o catalisador constitui uma fase diferente dos reagentes e a reação química ocorre na interface reagentes/catalisador) com ou sem o uso da radiação UV [71,72] conforme apresentado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Sistemas de geração de radicais hidroxila típicos de processos oxidativos avançados.

SISTEMAS	TIPOS
Homogêneos	H_2O_2 ; O_3 ; $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (combinados ou não a radiação UV); UV
Heterogêneos	Semicondutores (TiO_2 , ZnO , WO_3 , ZnS , Fe_2O_3) combinados ou não a radiação UV;

No processo de fotocatalise heterogênea são utilizados semicondutores, materiais que apresentam uma descontinuidade de energia entre as bandas de valência (BV) e de condução (BC) denominada de *bandgap* ou energia de banda proibida e são fotoativados por radiação UV solar ou artificial com energia igual ou superior à energia de banda proibida [71,73]. Quando isso acontece, um elétron é excitado e promovido da banda de valência para a banda de condução, criando assim um par elétron(e^-)/buraco(h^+). Com buracos (h^+) e radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) gerados na banda de valência e elétrons e ânions superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) gerados na banda de condução, como mostrado na Figura 2.3. As espécies geradas podem levar a mineralização de compostos orgânicos por uma série de reações de oxidação gerando compostos menos ofensivos ao meio ambiente [71,73,74].

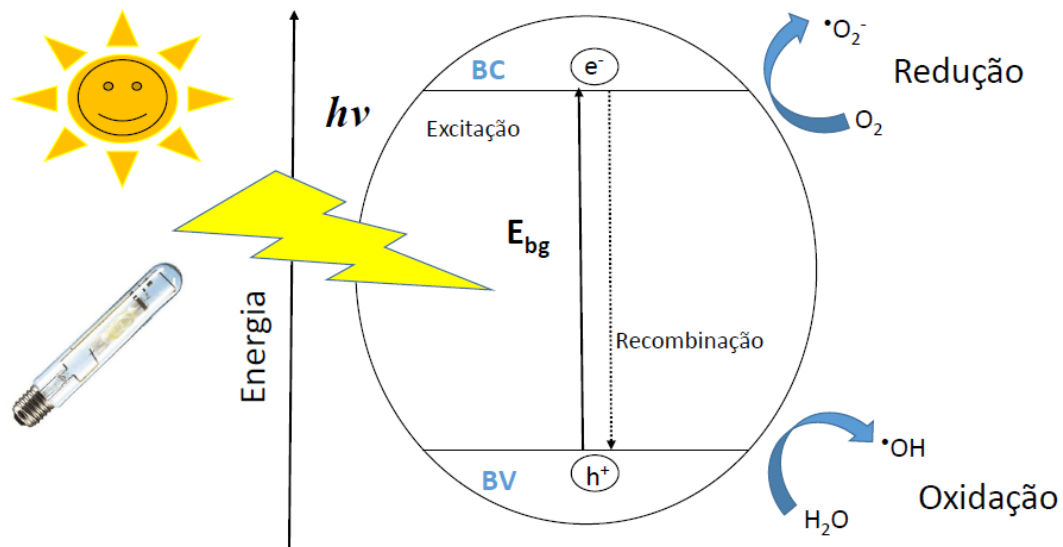


Figura 2.3. Mecanismo de fotoativação de um semicondutor (Autoria Própria).

Quando se utiliza POAs por meio de sistemas heterogêneos (como, por exemplo, semicondutores nanoparticulados em suspensão), a efetividade do processo fotocatalítico dependerá especialmente, dentre outros fatores, da área superficial do semicondutor, sendo uma variável relacionada ao tamanho da partícula utilizada. Portanto, materiais em escala nanométrica são bastante interessantes, pois tais materiais possuem alta área superficial específica [75].

A fotocatalise heterogênea tem atraído atenção dentre os POAs, por possibilitar manter a reação pelo tempo em que o catalisador permanece ativo, o que depende de cada material, esse processo permite ainda a recuperação do catalisador principalmente quando se utiliza sistemas heterogêneos baseados em catalisadores suportados, evitando assim o seu descarte no efluente. Em contrapartida nos processos homogêneos, como os que utilizam peróxido de hidrogênio, por exemplo, é necessário adicionar o reagente continuamente ao meio, o que para a aplicação em grande escala torna-se desinteressante [76,77].

Vários semicondutores como TiO_2 , ZnO , CdS , WO_3 , ZnS , Fe_2O_3 são investigados como catalisadores na fotocatalise heterogênea. Entretanto, a combinação de fotoatividade e fotoestabilidade muitas vezes não é satisfeita, por exemplo o ZnO é instável em meio aquoso, sofrendo fotocorrosão e o CdS , ZnS e Fe_2O_3 também sofrem fotocorrosão e não são estáveis em toda faixa de pH, enquanto que o WO_3 é menos fotoativo. Por esse motivo, o TiO_2 é conhecido como o melhor fotocatalisador por apresentar alta eficiência na degradação de

composto orgânicos, baixa toxicidade, fácil disponibilidade, alta estabilidade em ampla faixa de pH, baixo custo e fotoestabilidade [19,71].

2.4. TiO₂ SUPORTADO COMO FOTOCATALISADOR

O dióxido de titânio (TiO₂) é um semicondutor amplamente utilizado, com uma vasta área de aplicação, incluindo catálise [21], fotocatalise ambiental [7,19], fotoluminescência [78], produção de hidrogênio [22], em células solares sensibilizadas por corante [79], sensores químicos para gases [80], revestimentos em aplicações biomédicas [81], dentre outras.

O semicondutor TiO₂ tem sido o catalisador mais investigado para fotocatalise heterogênea há mais de 30 anos, devido à sua eficiência nestes processo, estabilidade química e fotoquímica, além da fácil obtenção e baixo custo, podendo ser utilizado em um maior volume de pesquisas [32,73, 82-85].

O TiO₂ apresenta-se na natureza sob três formas polimórficas ou fases cristalinas: rutila (grupo espacial P4₂/mnm) com geometria tetragonal; a broquita que é ortorrômbica (grupo espacial: Pcab) e o anatasa (grupo espacial: I4₁/amd) que possui geometria tetragonal [86]. As três diferentes estruturas do TiO₂ estão apresentadas na Figura 2.4.

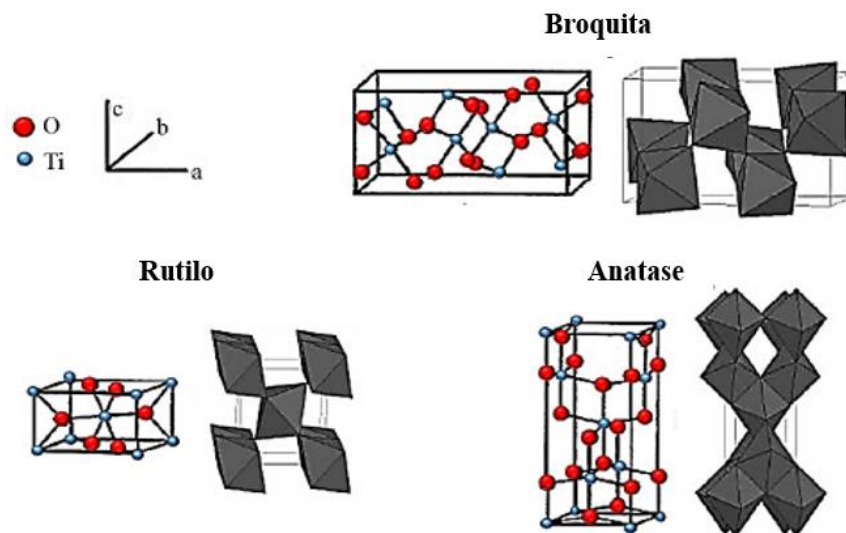
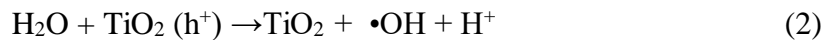


Figura 2.4. Estruturas cristalina dos polimorfos naturais do TiO₂ [31].

As três fases são constituídas por estruturas de construção TiO₆ em que o átomo de titânio é coordenado octaedricamente por átomos de oxigênio. Apesar das semelhanças nos octaedros de TiO₆ para esses polimorfos, as estruturas eletrônicas são significativamente

peculiares para cada fase, devido às diferentes formas como esses octaedros estão ligados [87]. Dentre as três fases cristalinas, as mais comumente encontradas são anatasa e rutila, sendo que a fase rutila apresenta energia de banda proibida de 3,0 eV (411 nm) e é mais abundante na natureza e termodinamicamente mais estável que a anatase, porém sua formação é cineticamente menos favorecida para baixas temperaturas (inferiores a 600°C). A fase anatasa tem energia de banda proibida de 3,2 eV (387 nm) e é mais comum quando se trata de TiO₂ em escala nanométrica. A fase brookita é menos relatada devido à escassez de métodos de síntese para sua obtenção em fase pura [86,88,89].

A eficiência fotocatalítica deste semicondutor é atribuída ao dano oxidativo induzido principalmente por espécies reativas de oxigênio (EROs), como O₂•⁻, H₂O₂ e •OH, as quais são produzidas na superfície do TiO₂ quando irradiado por fótons com energia igual ou superior ao seu *bandgap* [73,85]. O mecanismo de geração dos radicais O₂•⁻ e •OH é apresentado abaixo (Equações 1- 3):



Entre os estudos envolvendo o TiO₂ como fotocatalisador, destaca-se a utilização deste semicondutor incorporado em suportes tais como sílicas [31,32], zeólitas [90,91], carbono ativado [92] e argilas naturais [15,93]. A ancoragem desse óxido ao suporte se deve principalmente às dificuldades relacionadas ao fenômeno de aglomeração de partículas, em soluções aquosas, que diminuem a área superficial e eficiência fotocatalítica e a reduzida taxa de recuperação deste catalisador em escala nanométrica. Assim, a presença do suporte facilita a recuperação do catalisador por sedimentação, filtração ou centrifugação, o que permite o reuso em vários ciclos de reação, reduzindo a utilização de outros materiais e o custo do tratamento, além de proporcionar maior dispersão dos sítios ativos [24,25].

Dentre os suportes mais utilizados, a sílica mesoporosa SBA-15 têm recebido destaque, por reunir excelentes características como elevada área superficial (700-800 m² g⁻¹), tamanho de poro ajustável, estruturas porosa ordenadas e hexagonal e transparente à radiação UV [94]. Sua estrutura é apresentada na Figura 2.5.

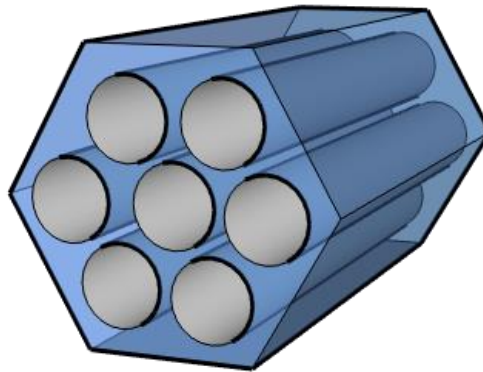


Figura 2.5. Estrutura hexagonal de poro da SBA-15 (Autoria Própria).

A incorporação de TiO_2 na estrutura da SBA-15 pode ser realizada, principalmente, pelo método pós-síntese e *in situ*. No método pós-síntese a incorporação dos sítios ativos de TiO_2 (previamente sintetizados) ocorre sobre a estrutura da SBA-15 previamente sintetizada, no entanto, por este método pode ocorrer o bloqueio dos mesoporos do material. Além disso os sítios ativos tendem a não ficar fortemente ligados ao suporte propiciando a lixiviação das partículas [95]. No método *in situ* ou método direto a fonte de TiO_2 é adicionada simultaneamente durante da síntese da SBA-15, permitindo melhor espalhamento das nanopartículas de TiO_2 sem entupimento dos poros, porém, em baixas concentrações de TiO_2 [96,32].

Li e Zhao (2006) [97] realizaram a impregnação de TiO_2 em SBA-15 pelo método de síntese direta e pós-síntese usando tetraisopropóxido de titânio como fonte de titânio, com relações variadas de Si / Ti. Neste estudo foi relatado que amostras preparadas pelo método pós-síntese apresentaram menor atividade fotocatalítica do que as preparadas pela síntese direta, confirmando que este último método é mais adequado para sintetizar materiais para fotocatalise. Além disso, os compósitos TiO_2 @SBA-15 também apresentaram maior atividade catalítica do que o TiO_2 comercial P25 Degussa, comprovando a vantagem de incorporar o óxido na matriz de sílica.

Um estudo anterior realizado por integrantes do grupo de pesquisa “Catálise e Biocombustíveis” da Universidade Estadual do Piauí – Campus Torquato Neto, desenvolveu um método de incorporação denominado de ancoragem *in-situ* (ISA – *in-situ anchoring*), onde foi investigada a impregnação de sítios ativos de TiO_2 em SBA-15 e a influência de diferentes relações molares Si/Ti ($R = 75, 50$ e 25) no comportamento estrutural e nas propriedades ópticas

desses materiais. Este novo método de impregnação permitiu que os nanocristais de TiO_2 se alojassem no interior dos poros da SBA-15 (sem bloqueá-los) mesmo em uma taxa de impregnação maior, além disso de ser um método reproduzível [31].

2.5. BIOENSAIO DE TOXICIDADE *Allium cepa* COM SUBPRODUTOS FOTOCATALÍTICOS

A fotodegradação de poluentes tóxicos tem como finalidade propiciar a oxidação das moléculas orgânicas desses poluentes no meio reacional a compostos menos tóxicos e de menor peso molecular, como geralmente CO_2 , CO , SO_2 , SO_3 e H_2O [98]. No entanto, também pode resultar em compostos intermediários mais tóxicos quando comparados ao composto inicial [99]. Atualmente, sabe-se que o 2,4-D pode causar distúrbios e gerar radicais livres por meio da interação com fosfolipídios, os quais podem induzir peroxidação lipídica. Desse modo, as atividades antioxidantes enzimáticas são afetadas pelo aumento da peroxidação lipídica e estresse oxidativo e essas atividades têm se mostrado indicadores sensíveis de aumento das reações de oxidação [100].

Algumas espécies de plantas superiores (possuem vasos condutores) têm sido amplamente utilizadas para avaliar a toxicidade de agentes químicos, como danos, aberrações cromossômicas e distúrbios no ciclo mitótico. Dentre essas plantas, a espécie *Allium cepa* (cebola comum) é um dos vegetais pioneiros no estudo das aberrações cromossômicas causadas pela ação de agentes físicos e químicos, devido às boas características de seus cromossomos (número de cromossomos reduzido - $2n = 16$ - e grande porte), rápido crescimento de suas raízes, alta tolerância a diferentes condições de cultivo, fácil manuseio e disponibilidade ao longo do ano. O ensaio *Allium cepa* apresenta alta sensibilidade e boa correlação quando comparado a outros sistemas de teste [100,101].

A análise de toxicidade pode ser verificada por meio da frequência de germinação obtida do comprimento médio das raízes expostas ao poluente. A citotoxicidade é verificada por alterações no índice mitótico (IM). A genotoxicidade é monitorada pelo número de alterações cromossômicas (pontes cromossômicas, quebras, atrasos e perdas, botão nuclear e C-metáfase). A mutagenicidade (dano irreparável) é monitorada principalmente pela presença do micronúcleo [101,102].

2.6 PROPOSTA DO TRABALHO

Diante do que foi exposto, até o momento, nenhum estudo investigou a atividade fotocatalítica de nanocristais TiO_2 suportados em SBA-15 para degradação do composto 2,4-D. Seguindo essa ideia, o presente trabalho relata a síntese e caracterização de nanocristais de TiO_2 ancorados na peneira molecular mesoporosa SBA-15 pelo método de ancoragem *in-situ* (ISA) e avaliou sua atividade catalítica na fotodegradação do herbicida 2,4-D sob irradiação UV. Além disso, também foi verificada a toxicidade (citotoxicidade, genotoxicidade e mutagenicidade) dos subprodutos de fotodegradação do 2,4-D pelo bioensaio baseado em sementes de *Allium cepa*.

Capítulo 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

- Tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 98%);
- Isopropóxido de Titânio IV ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ - Aldrich, 99,999%);
- Pluronic P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ - Aldrich);
- Água deionizada;
- Ácido Clorídrico (HCl, Vetec, 37%);
- Ácido Nítrico (HNO_3 , Vetec, 65%);
- Álcool Etílico ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ - Dinâmica, 95%);
- Solução do herbicida (Ácido 2,4-diclorofenoxiacético - Aldrich, 97%);
- Material biológico: Sementes de *Allium cepa* (Vale Ouro, Instituto Agronômico de Pernambuco, IPA - Recife, Brasil).
- Solução de Metilmetanosulfonato (10 $\mu\text{g}/\text{mL}$);
- Fixador de Carnoy;

3.2 SÍNTESE MATERIAIS

3.2.1 Síntese da peneira molecular SBA-15

A síntese para obtenção da matriz SBA-15 foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Zhao e colaboradores (1998) [103]. Utilizando a seguinte proporção molar: 1,000 TEOS: 0,015 P123: 2,750 HCl: 166,0 H_2O . Inicialmente o copolímero Pluronic P123, foi dissolvido em água deionizada e HCl, essa mistura foi mantida sob agitação branda, a 40 °C por 2 horas. Em seguida, foi adicionada a fonte de sílica (tetraetilortosilicato - TEOS) à mistura, o sistema foi mantido sob agitação a 40°C por 24 horas. Após isso, o gel formado foi adicionado no recipiente de teflon com capacidade de 100 mL e transferido para uma autoclave inoxidável, que foi selada para o tratamento hidrotérmico por 48h a 100 °C. O produto obtido foi filtrado,

lavado com água e álcool etílico e foi calcinado a 550 °C por 5 horas a uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ sob fluxo de ar. O esquema de síntese para obtenção da matriz SBA-15 é apresentado na Figura 3.1.

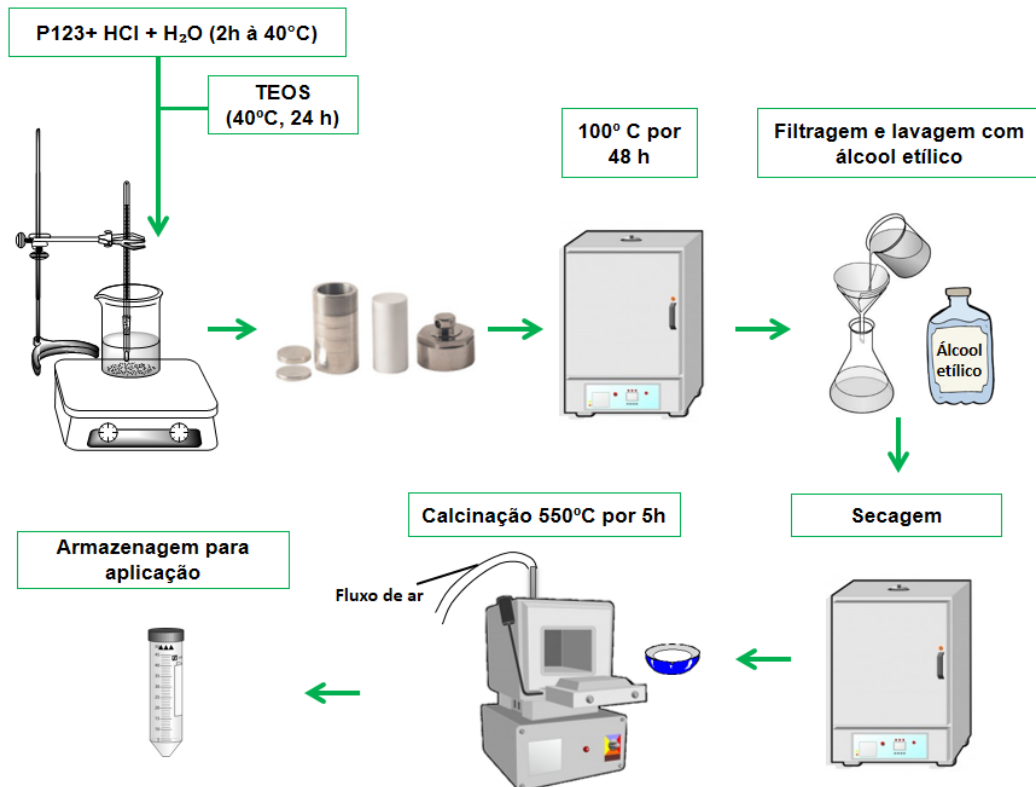


Figura 3.1. Esquema da síntese da peneira molecular SBA-15 (Autoria Própria)

3.2.2 Síntese nanopartículas de TiO₂

As nanopartículas de TiO₂ foram obtidas de acordo com o procedimento descrito por Santos e colaboradores (2009) [104]. Em um balão de fundo redondo imerso em banho de óleo, 120 µL de ácido nítrico (HNO₃ - 65%) foram dissolvidos em 30 mL de água deionizada e sob agitação vigorosa, 2,5 mL de tetraisopropóxido de titânio [Ti(OC₃H₇)₄] (99%) foi adicionado gota a gota. Esta suspensão foi mantida sob refluxo com agitação por 12 horas a 85-86 °C para dispersar os aglomerados em partículas menores. Do produto obtido foi retirado uma alíquota, que posteriormente foi seca, calcinada a 550°C e armazenada para aplicação no teste catalítico. O procedimento experimental é apresentado na Figura 3.2.

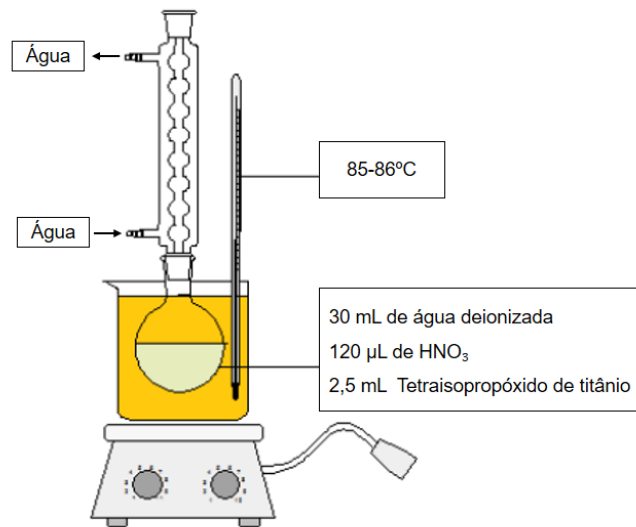


Figura 3.2. Esquema de síntese da dispersão de nanopartículas de TiO_2 (Autoria Própria)

3.2.3 Síntese do catalisador $\text{TiO}_2@$ SBA-15

A síntese da matriz SBA-15 modificada com as nanopartículas de TiO_2 foi realizada com base no método descrito por Araújo e colaboradores (2016) [31], onde a razão molar de Si/Ti otimizada para fotocatalise foi de 75. Assim, os procedimentos adotados para obtenção da amostra $\text{TiO}_2@$ SBA-15 foram semelhantes ao da obtenção da SBA-15 pura, entretanto, antes de adicionar a fonte de sílica foi adicionada, separadamente, a dispersão das nanopartículas de TiO_2 . Desta forma, uma quantidade adequada da dispersão coloidal das nanopartículas de TiO_2 , necessária para atingir a razão molar Si/Ti= 75, foi adicionada gota a gota à mistura de Pluronic (P123) previamente dissolvido em água deionizada e HCl, conforme descrito anteriormente no item 3.2.2. Essa mistura foi mantida sob agitação a 40 °C por 2h, após isso, foi adicionada a fonte de sílica (TEOS) à essa mistura, que permaneceu sob agitação a 40 °C por 24 horas. Em seguida, o produto obtido foi submetido ao tratamento hidrotérmico a 100°C por 48 h. O material formado foi lavado, filtrado e tratado termicamente em condições semelhantes às descritas no item 3.2.1.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Difração de raios X

A técnica de difração de raios-X a baixo ângulo (faixas 2θ de $0,5-5^\circ$) e alto ângulo (faixas 2θ de $10-80^\circ$), foi utilizada para identificar o arranjo simétrico hexagonal das matrizes mesoporosas e a presença das fases alotrópicas de TiO_2 , respectivamente. Os difratogramas de raios-X pelo método do pó foram obtidos em um equipamento da Shimadzu, modelo XRD 6000 com fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm), filtro de níquel, operando com 30 kV e 30 mA em velocidade de $0,5^\circ/\text{min}$. O parâmetro de célula unitária (a_0) dos materiais com a matriz SBA-15 foi estimado a partir das distâncias interplanares (d) (obtidas de acordo com a Lei de Bragg – Equação 4) no plano de difração (100) pela Equação (5)

$$2d \cdot \sin\theta = \lambda n \quad (4) \quad a_0 = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

3.3.2 Espectroscopia Raman

Foi empregada a espectroscopia Raman na identificação das fases cristalina das nanopartículas de TiO_2 impregnadas, pela análise dos modos vibracionais. Os espectros Raman foram obtidos em um equipamento SENTERRA (Bruker, Alemanha) equipado com laser He-Ne ($\lambda = 532$ nm) operando de 100 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} . A potência incidente do feixe de laser na amostra foi mantida em 20 mW. Uma lente de 50 μm foi usada para evitar o superaquecimento das amostras.

3.3.3 Espectroscopias na região do UV-Vis

Foram realizadas medições de espectroscopia UV-Vis para investigar as propriedades ópticas das amostras, usando um espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 na faixa entre 200 e 800 nm.

3.3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das amostras foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV; Carl Zeiss, modelo Supra 35-VP, Alemanha) operada a 2 kV.

3.3.5 Potencial zeta

A carga de superfície das amostras foi verificada por meio da análise de potencial zeta em um equipamento nano-calibrador Horiba SZ-100, utilizando 1 mL da dispersão de cada amostra na concentração de $2 \times 10^{-2} \text{ g L}^{-1}$ em pH 6.

3.4 TESTE FOTOCATALÍTICO

A atividade fotocatalítica foi avaliada utilizando 50 mg de amostra (catalisador) na degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético em solução aquosa na concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Inicialmente, a suspensão foi mantida sob agitação contínua (sem luz) durante 30 minutos a 25°C , para assegurar o equilíbrio de adsorção da solução sobre os fotocatalisadores. Em seguida, a suspensão foi irradiada com luz UV (3 lâmpada de Hg 20W, 254 nm) por 180 min. Durante os períodos de escuro e irradiação, alíquotas de 3 mL foram coletadas nos tempos 0, 15, 30, 60, 90, 120, 180 minutos, centrifugadas por 15 minutos e analisadas no espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu, modelo UV-2600 com feixe duplo) fechando assim o ciclo catalítico. As absorbâncias foram medidas no comprimento de onda de absorção a 283 nm [85]. A eficiência fotocatalítica (η) foi calculada a partir da Equação 6.

$$\eta (\%) = (1 - C_t / C_0) \times 100 \quad (6)$$

Onde C_0 é a concentração inicial de 2,4-D e C_t é a concentração de 2,4-D durante a irradiação no momento "t". Também foram realizados testes na presença e ausência do sequestrante de buracos (h^+) oxalato de amônio ($C_0 = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) sob as mesmas condições anteriores.

A estabilidade da amostra de $\text{TiO}_2@\text{SBA-15}$ foi investigada através da realização de três ciclos de reações fotocatalíticas sob irradiação com luz UV por 180 min. Para reutilização do fotocatalisador, foram realizadas lavagens com água deionizada e secagem a 170°C para aplicação do material nos ciclos fotocatalíticos.

3.5 ENSAIO DE CITOTOXICIDADE, GENOTOXICIDADE E MUTAGENICIDADE UTILIZANDO *Allium cepa* COMO BIOINDICADOR DOS SUBPRODUTOS CATALÍTICOS

O bioensaio foi utilizado para avaliar a atividade herbicida toxicológica dos subprodutos catalíticos de 2,4-D e foram realizados com raízes de *Allium cepa* (*A. cepa*) adaptado do método apresentado em [105]. Trezentas sementes de *A. cepa* foram transferidas para placas de Petri contendo água destilada para germinarem, em temperatura ambiente por 4 dias, até as raízes atingirem um comprimento médio de aproximadamente 2 cm.

Em seguida, as sementes com suas radículas foram transferidas para os grupos controle: CN (Controle Negativo - Água Destilada), CP (Controle Positivo - 10 µg/mL de Metilmetanosulfonato -MMS- diluído em 100 ml de água destilada) e os grupos SI (2,4-D solução inicial 1×10^{-5} mol L⁻¹) e RF (resíduo fotocatalítico de 2,4-D). As sementes foram expostas por 24 h a cada grupo; após o tempo de exposição, as raízes foram medidas com o auxílio de uma régua e em seguida fixadas no Fixador Carnoy (3 metanol: 1 ácido acético), à temperatura ambiente e armazenadas em ambiente refrigerado até a preparação das lâminas.

Para a preparação das lâminas, as raízes foram lavadas três vezes por cinco minutos em água destilada, em seguida, no banho maria a 60° C, em HCl 1N, durante 10 minutos. Posteriormente, foram novamente lavadas e submetidas à coloração com Reativo de Schiff, por 2 horas em local escuro. Após o período de exposição, as raízes foram lavadas novamente e a região meristemática foi destacada e esmagada em uma gota de ácido acético, posteriormente posta uma lamínula selando-a com base de esmalte.

A citotoxicidade (alteração do índice mitótico - IM), genotoxicidade (número de aberrações cromossômicas - AC) e mutagenicidade (número de micronúcleos - MN) foram avaliadas através da contagem de 5000 células meristemáticas (500 células/lâmina; 10 lâminas por tratamento) utilizando microscópio ótico, em um aumento de 400x.

Todas as análises foram realizadas no software BioEstat 5.3, onde foi aplicado o teste paramétrico de Tukey (ANOVA: um critério) ($p < 0,05$) para determinar diferenças significativas entre os grupos.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1 Difratometria de Raios X

Os difratogramas de baixo (A) e alto (B) ângulo das amostras de SBA-15 e TiO₂@SBA-15 são apresentados na Figura 4.1.

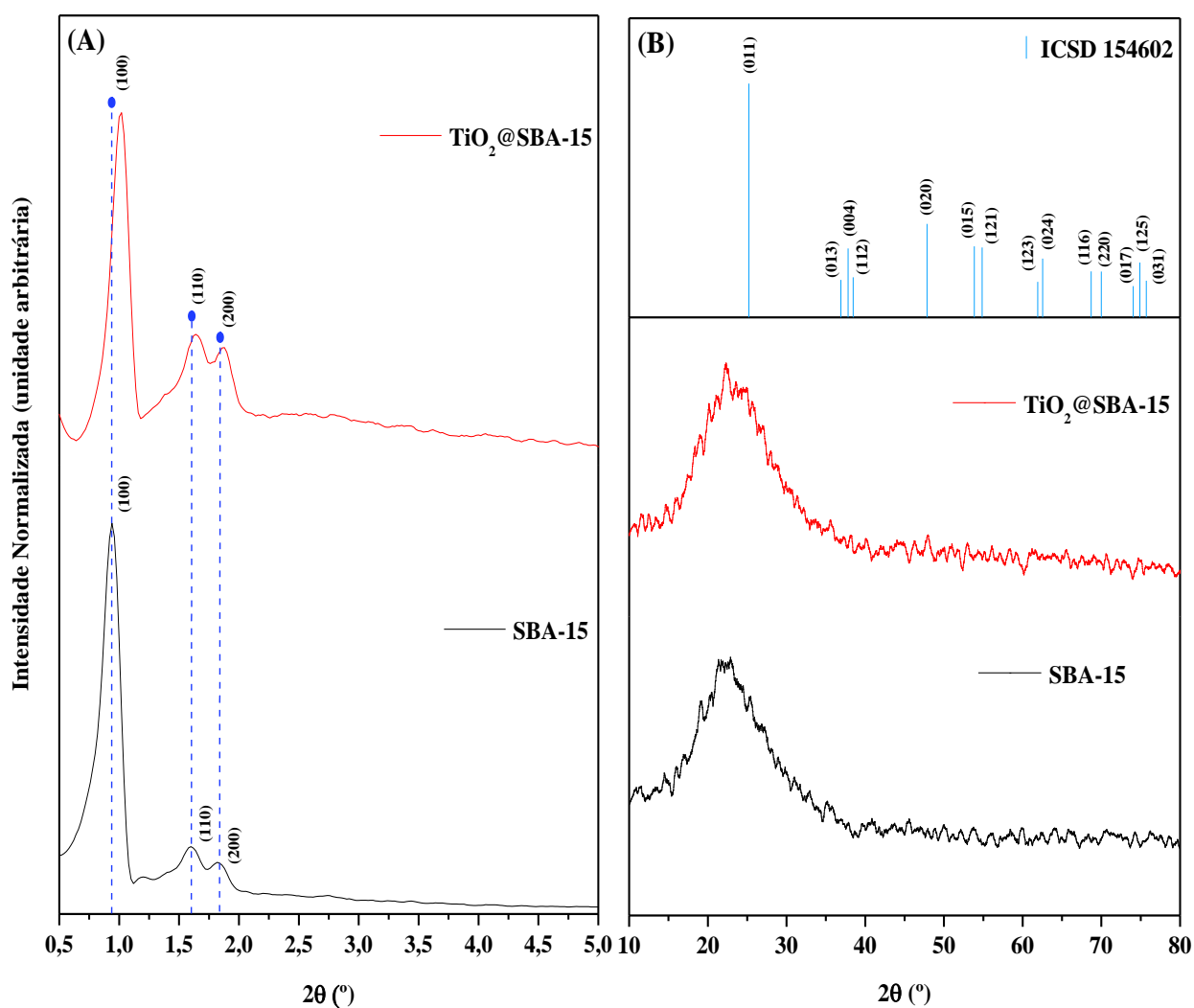


Figura 4.1. DRX de baixo (A) e alto (B) ângulo das amostras de SBA-15 e TiO₂@SBA-15

De acordo com a Figura 4.1 (A), todas as amostras exibem três sinais correspondentes aos planos de difração (100), (110) e (200), característicos de materiais mesoporosos com estrutura hexagonal bidimensional e grupo espacial de simetria $P6mm$, típico de materiais como a SBA-15 [103, 106, 107]. Após a incorporação do TiO_2 , observou-se que esses picos foram mantidos, evidenciando que as nanopartículas de TiO_2 não destruíram a estrutura característica da peneira molecular e que a razão molar Si/Ti de 75 não afetou a formação da estrutura de poros hexagonais de SBA-15 [31,94, 108-110].

Também foi observado um leve deslocamento desses picos para valores superiores de 2θ na amostra contendo TiO_2 ; esse comportamento indica que houve uma redução do parâmetro da rede (a_0) e no espaçamento interplanar (distância-d) calculado a partir dos valores de 2θ para a distância do plano (100) e apresentados na Tabela 4.1. Esta ocorrência pode estar relacionada à presença de TiO_2 nas paredes internas dos poros da matriz de sílica ou à incorporação de espécies ou nanoclusters isolados de Ti na matriz mesoporosa SBA-15, onde os átomos de Si podem ter sido substituídos por espécies de Ti nas estruturas de sílica que podem ter favorecido a contração de a_0 . Observações semelhantes também foram relatadas por outros trabalhos [111-113].

Tabela 4.1. Propriedades estruturais das amostras

Amostras	2θ (°)	d_{100} (nm) ^a	a_0 (nm) ^b
SBA-15	0.94	9.40	10.85
TiO_2 @SBA-15	1.02	8.70	10.05

^a espaçamento- d_{100} ; ^b $a_0=2xd_{100}/\sqrt{3}$ parâmetro de rede.

Nos difratogramas de alto ângulo (B), todas as amostras exibiram um único sinal amplo entre 15 e 35° (2θ), típico de materiais à base de sílica amorfa (SiO_2) que compõem a estrutura SBA-15 [106, 114-116]. Além disso, não há picos de difração evidenciados para os polimorfos de nanocristais de TiO_2 (anatase/rutilo), provavelmente devido à baixa carga incorporada de TiO_2 , limitando sua detecção por DRX ou porque os picos foram sobrepostos pelo sinal da fase amorfa do SiO_2 [108, 117- 120].

4.1.2 Espectroscopia Raman

O espectro Raman das amostras de SBA-15 e TiO₂@SBA-15 é exibido na Figura 4.2.

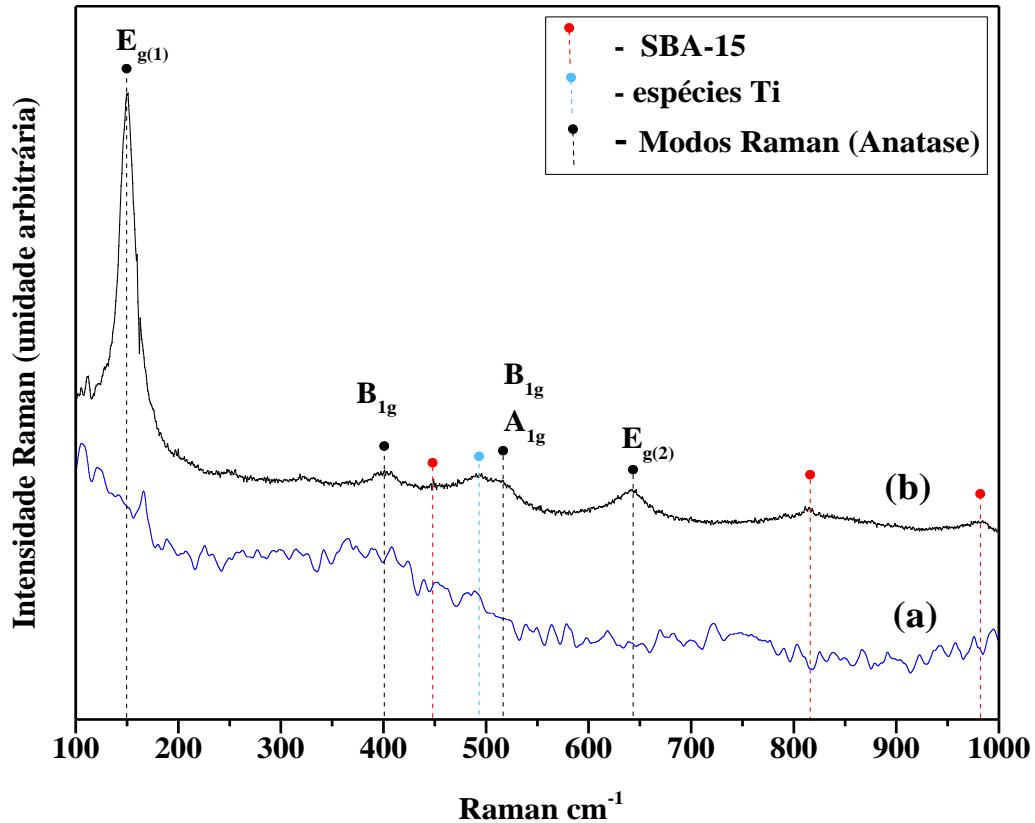


Figura 4.2. Espectro Raman das amostras SBA-15 (A) e TiO₂@SBA-15 (B).

A literatura aponta três sinais fracos, referidos à SBA-15 na região de 450 cm⁻¹ atribuídos à vibração de alongamento assimétrico (Si-O-Si), a 812 cm⁻¹, que corresponde à vibração simétrica de estiramento (Si-O-Si) e a 950 cm⁻¹, relacionado à vibração de estiramento dos grupos silanol de superfície (Si-OH), que neste trabalho deslocou-se para 980 cm⁻¹ após a incorporação das nanopartículas de TiO₂, e pode estar relacionado com a presença de espécies de titânio isoladas, dando origem às vibração de alongamento assimétrico da ligação Si-O-Ti, conforme relatado em trabalhos anteriores [113,116,121]. O sinal em 493 cm⁻¹ também é relatado para a presença de espécies de Ti [122,123], corroborando com o proposto nas análises de DRX.

Foram observados, também, os modos ativos E_g em 149 e 641 cm⁻¹, B_{1g} em 401 cm⁻¹ e um sinal em 516 cm⁻¹, que é relatado como um duplete dos modos A_{1g} e B_{1g}, todos esses modos são associados às nanopartículas de TiO₂ na fase anatase [31,32,124, 125].

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das amostras de SBA-15 (A) e $\text{TiO}_2@$ SBA-15 (B) são mostradas na Figura 4.3. A peneira molecular pura (A) revela estruturas alongadas em forma de corda, que se aglomeram em cilíndricos como descrito na literatura [32,112,117,126]. Na imagem (B), a amostra $\text{TiO}_2@$ SBA-15 exibiu morfologia semelhante à matriz pura de SBA-15, confirmando que a mesoestrutura hexagonal 2D ordenada foi mantida após a incorporação das nanopartículas de TiO_2 , corroborando com a análise de DRX.

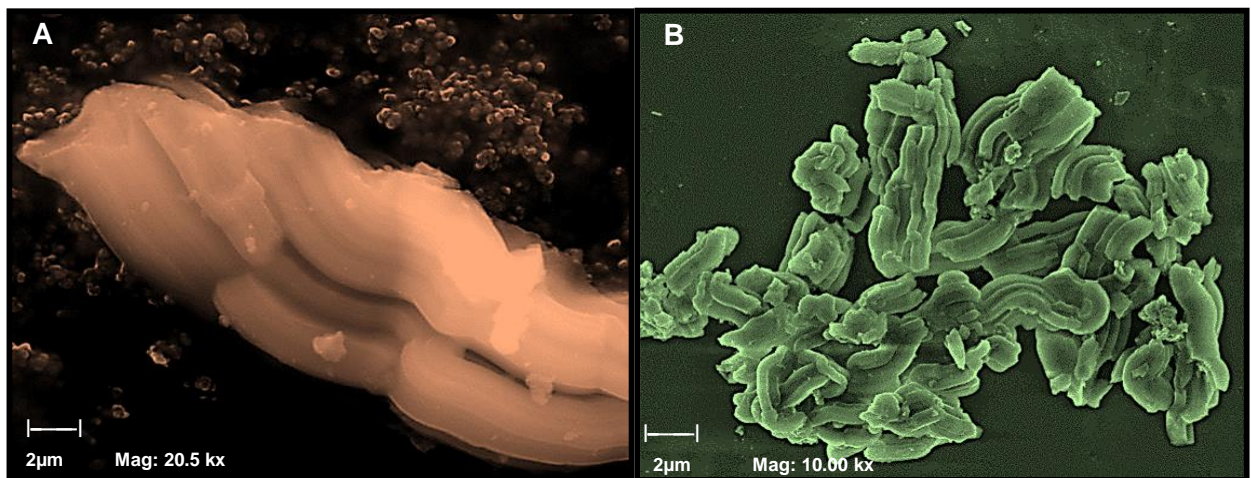


Figura 4.3. Microscopia eletrônica de varreduras das amostras de SBA-15 (A) e $\text{TiO}_2@$ SBA-15 (B).

Além disso, de acordo com imagens de MEV, a formação de grandes partículas agregadas de TiO_2 foi raramente observada, sugerindo que as nanopartículas estão localizadas e distribuídas na região interna da SBA-15, de acordo estudos anteriores [31,116,127].

4.1.4 Espectroscopia na região do UV-Vis

Os espectros UV-vis das amostras SBA-15, $\text{TiO}_2@$ SBA-15 e TiO_2 são mostrados na Figura 4.4.

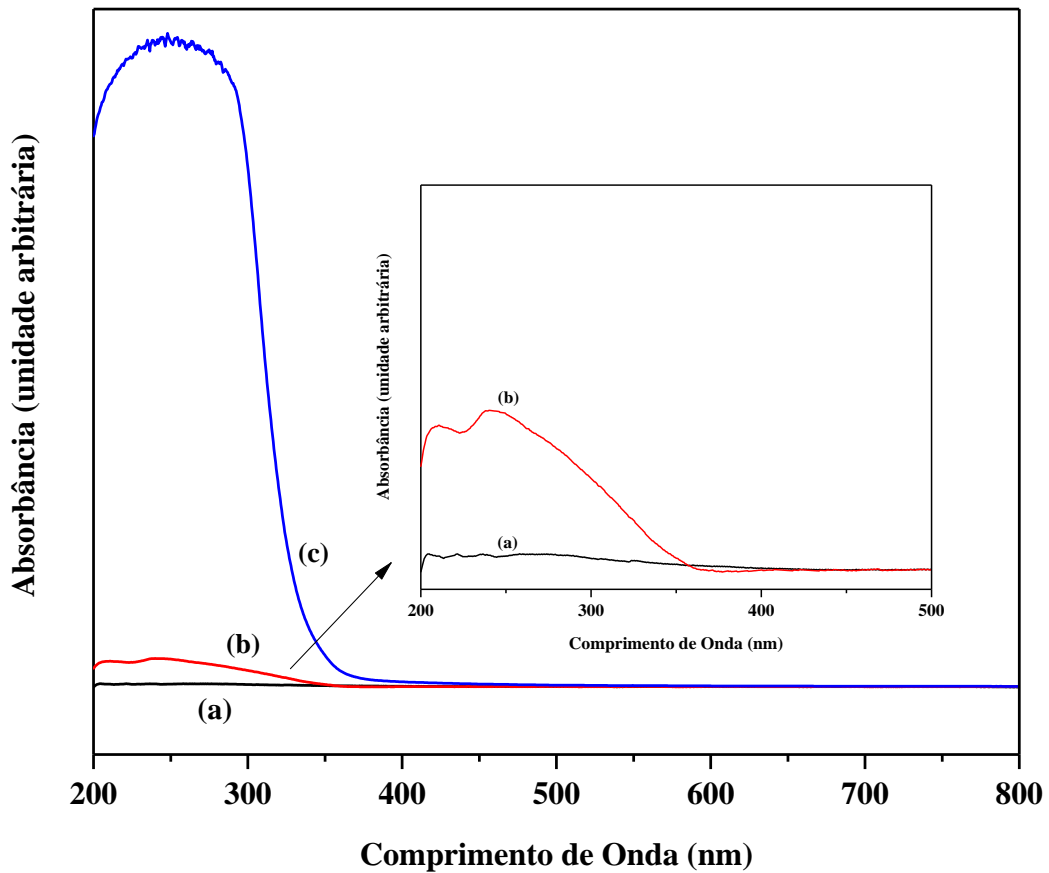


Figura 4.4. Espectro de UV-Vis das amostras de SBA-15 (a), TiO_2 @SBA-15 (b) e TiO_2 (c).

De acordo com a Figura 4.4, é possível observar que a incorporação das nanopartículas de TiO_2 altera a absorção da SBA-15, sendo observada em um comprimento de onda entre 200 e 350 nm, como esperado e descrito em [108]. No entanto, a baixa absorção pode ser atribuída à baixa carga de TiO_2 incorporada [25,113,128].

A amostra TiO_2 @SBA-15, revelou uma absorção situada a 210 nm, que pode ser atribuída à transferência de carga eletrônica relacionada ao Ti^{4+} coordenado tetraedricamente. O sinal amplo em torno de 230-350 nm é geralmente atribuído aos clusters de TiO_2 [111,115,117]. Foi observado, também, que a banda de absorção apresentou comprimento de onda menor em relação à amostra de TiO_2 , que exibiu forte absorção devido à maior carga de titânio. Isso ocorre devido ao efeito “*blue shift*”, que está associado à diminuição no tamanho dos cristalitos, uma vez que ocorre um confinamento quântico dos nanocristais de TiO_2 nos canais de poros do SBA-15, sugerindo aumento da energia de banda proibida (por exemplo) das nanopartículas ancoradas na SBA-15 [25,106,113]. Assim, a energia de banda proibida dos

catalisadores foi estimada pelo método de Kubelka-Munk, com 3,5 eV para a amostra TiO₂@SBA-15 e 3,4 eV para as nanopartículas de TiO₂.

4.1.5 Potencial Zeta

A análise do potencial zeta permite caracterizar a carga superficial da amostra e observar o comportamento de adsorção das moléculas alvo na superfície do catalisador com base na interação elétrica com sua superfície [32]. No estudo da carga superficial das amostras investigadas (Tabela 4.2), pode-se observar que, mesmo antes da incorporação do TiO₂, a SBA-15 apresentava carga superficial negativa devido à presença de hidroxilas dos grupos silanóis de superfície (-OH), conforme descrito por [129,130].

Tabela 4.2. Valores de potencial zeta para amostras.

AMOSTRAS	POTENCIAL ZETA (mV)
SBA-15	- 66.4
TiO ₂ @SBA-15	-85,0

Após a incorporação das nanopartículas de TiO₂, houve um aumento no valor em módulo do potencial zeta, visto que o ponto isoelétrico (PIE) relatado para o TiO₂ é de cerca de 5,5 e as medições do potencial zeta foram realizadas em pH aproximadamente 6,0; o potencial zeta aumenta em módulo como consequência dos íons ⁻OH adsorvidos na superfície do fotocatalisador, uma vez que o pH das medições está acima do ponto isoelétrico do TiO₂, descrito em [32, 131,132].

4.2 TESTES FOTOCATALÍTICOS

4.2.1 Fotodegradação e cinética

Os experimentos foram conduzidos com o herbicida 2,4-D sob irradiação ultravioleta em condições de pH natural (5,35). O gráfico exibido na Figura 4.5 apresenta a evolução da degradação das moléculas de 2,4-D com amostras de SBA-15 e TiO₂@SBA-15 e sob fotólise.

Assim, foram obtidos os valores de eficiência catalítica de 0,22%, 20,10% e 82,11% para a amostra SBA-15, para a fotólise e para a amostra TiO₂@SBA-15, respectivamente.

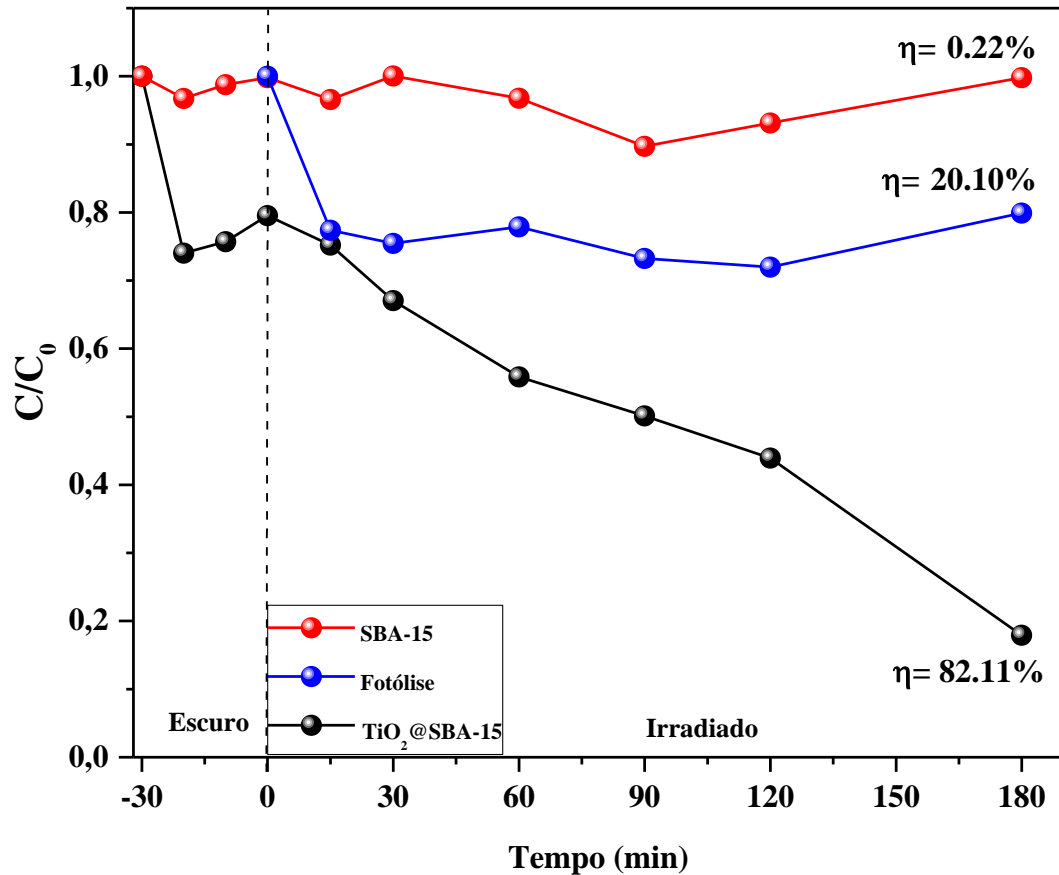


Figura 4.5. Gráfico de redução da concentração relativa da solução do herbicida 2,4-D na presença das amostras (fotocatálise) e somente luz UV (fotólise) após 180 minutos sob irradiação.

O baixo valor de degradação para a SBA-15 pura é devido à ausência de locais ativos em sua estrutura, apesar da elevada área superficial específica [31]. Para a fotólise, também foi observada baixa degradação, relacionada à alta estabilidade das moléculas de 2,4-D no processo oxidativo promovido pelos fótons da fonte de radiação [7,133]. Diferentemente, a amostra TiO₂@SBA-15 levou a uma degradação do herbicida de 82,11% após 180 minutos de irradiação. Assim, a combinação do suporte com os nanocristais de TiO₂ promoveu a melhoria na degradação do 2,4-D (Figura 4.6), essa melhoria pode estar relacionada à alta dispersão e

distribuição dos nanocristais oferecidas pelo suporte, facilitando a acessibilidade dos locais ativos para geração de espécies reativas na degradação do 2,4-D [91].

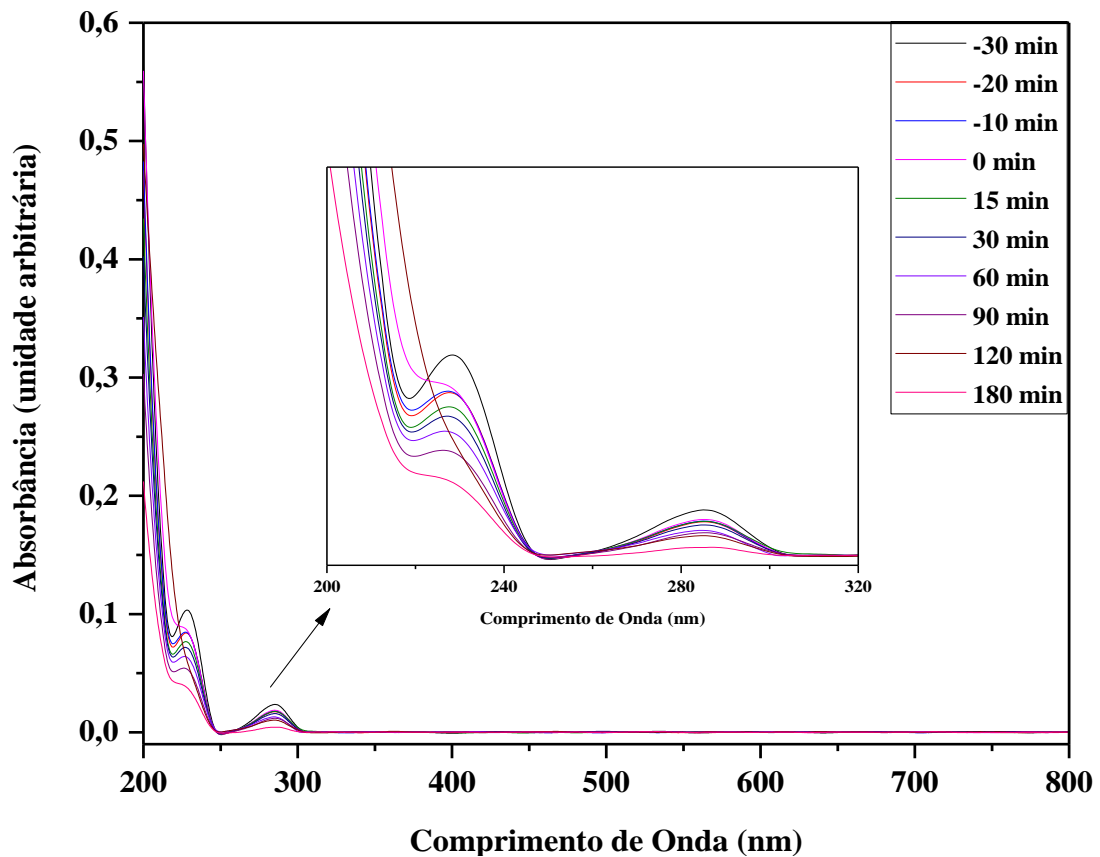


Figura 4.6. Espectros de absorção obtidos a partir da reação fotocatalítica da solução do herbicida 2,4-D a 1×10^{-5} mol L⁻¹ com a amostra TiO₂@SBA-15 após 180 min de irradiação UV.

A reduzida adsorção dos materiais pode estar relacionada à interação entre as moléculas de 2,4-D e a carga superficial da amostra, como mostrado na análise do potencial zeta (Tabela 4.2). De acordo com Guo e colaboradores (2019) [108], as moléculas 2,4-D encontram-se negativamente carregadas em solução aquosa devido à ionização para formar o grupo carboxila (-COO⁻) (Figura 4.7). Assim, há forças de repulsão entre as moléculas ionizadas de 2,4-D e a superfície dos materiais carregada negativamente, afetando o processo de adsorção.

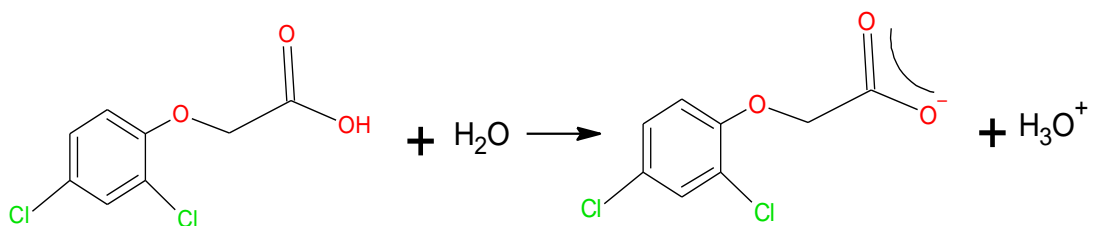


Figura 4.7. Esquema de ionização das moléculas do herbicida 2,4-D.

Assim, a eficiência fotocatalítica relatada para a amostra $\text{TiO}_2@\text{SBA-15}$ não se baseia decisivamente no processo de adsorção de moléculas de 2,4-D na superfície do material, sendo relatado na literatura [7,134] que o mecanismo de geração dos buracos (h^+) está relacionado a essa eficiência. Para tanto, foram realizados testes na presença e na ausência do sequestrante de buracos (h^+) oxalato de amônio, durante o processo de reação do 2,4-D com a amostra $\text{TiO}_2@\text{SBA-15}$. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 4.8.

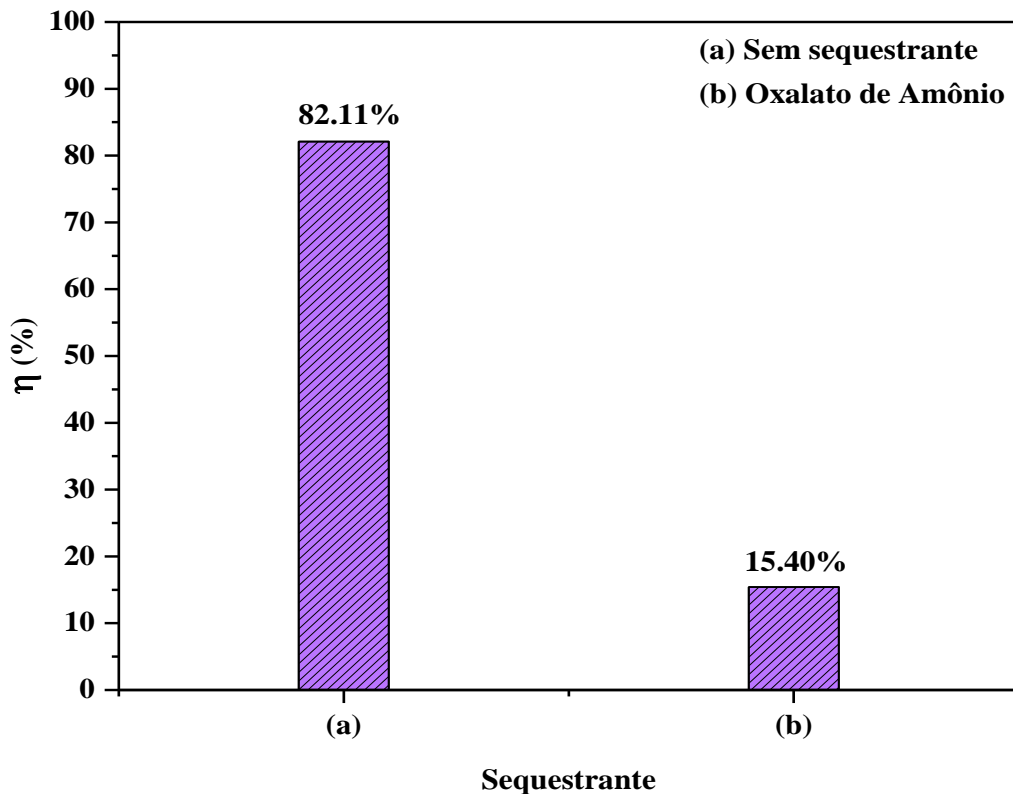
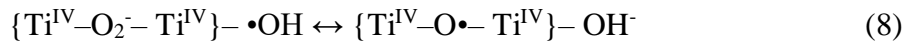


Figura 4.8. Eficiência catalítica da reação do herbicida 2,4-D sem (a) e com o sequestrante de buracos (h^+) (b).

A eficiência catalítica na degradação do herbicida 2,4-D reduziu-se notavelmente de 82,11% para 15,40% na presença de oxalato de amônio, equivalente a 5,3 vezes menor do que o sem o sequestrante. A Figura 4.8 revela que a presença do sequestrante suprime drasticamente a atividade fotocatalítica e que os buracos gerados na banda de valência são as espécies determinantes no processo de oxidação das moléculas de ácido 2,4-D [135]. Os resultados obtidos estão de acordo com os relatados em [7,134,136]. Esses autores também relatam que os radicais hidroxila não exercem efeito significativo no processo reacional, verificado pela adição do terc-butanol como sequestrante de radicais hidroxila.

A ação dos buracos foto gerados (h^+) é explicada por Sun e Pignatello (1995) [136], relatando que as espécies h^+ têm participação como iniciador primário da oxidação e podem reagir com grupos hidroxila de superfície (OH_s^-) ou com água adsorvida para formar um buraco aprisionado ($O\bullet$) na superfície catalítica (Equação 7), capaz de oxidar o 2,4D. O buraco aprisionado ($O\bullet$) é geralmente descrito como um radical hidroxila adsorvido ($\bullet OH_{ads}$), que se encontra em ressonância com o $O\bullet$ (Equação 8):



A atividade fotocatalítica das nanopartículas de TiO_2 isoladas, também foi verificada, contudo, não foi possível monitorar a taxa de degradação, pela dificuldade em separar as nanopartículas da solução de 2,4-D, devido aos pequenos cristais de TiO_2 . Assim, esses cristais dispersaram a luz, sobrepondo o sinal do 2,4-D no espectro UV. (Figura 4.9). Portanto, o suporte (SBA-15) tem papel decisivo em facilitar a separação do catalisador da solução reacional, permitindo sua possível reutilização [91,106,117,120].

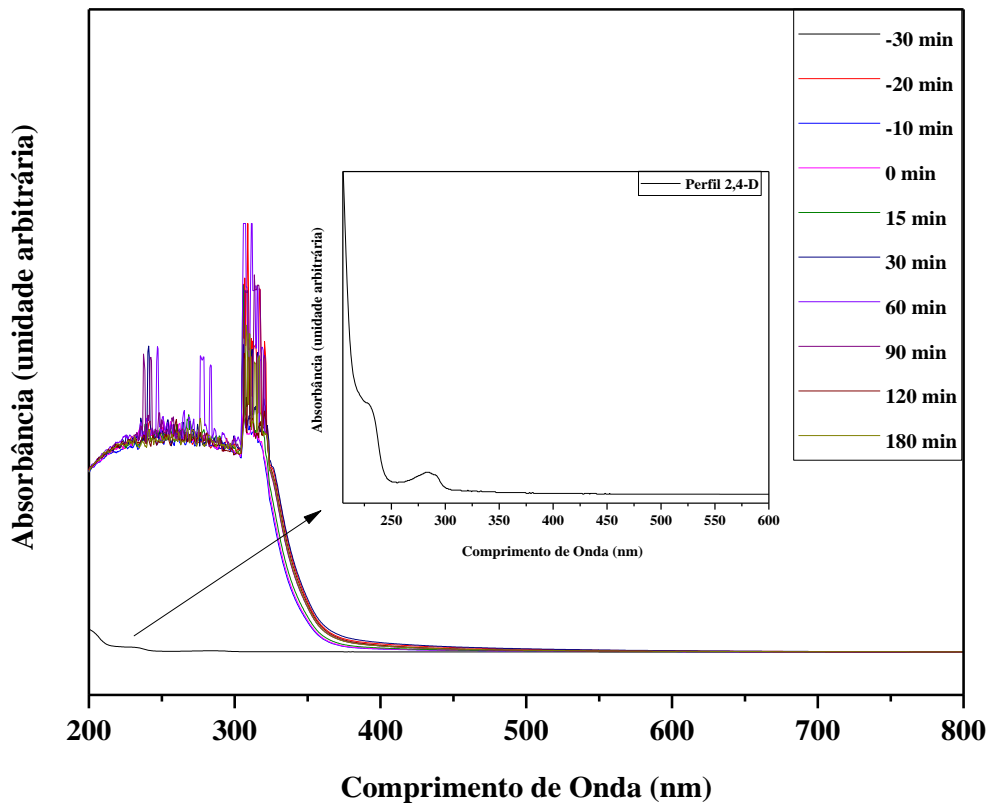


Figura 4.9. Espectros de absorção obtidos a partir da reação fotocatalítica da solução do herbicida 2,4-D a $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com a amostra TiO_2 após 180 min de irradiação UV.

A constante cinética foi obtida a partir da Equação 9.

$$-\ln (C_t/C_0) = k.t \quad (9)$$

Onde C_0 representa a concentração inicial de 2,4-D, C_t representa a concentração de 2,4-D em um determinado momento (t), k é a constante cinética de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo de exposição (min) sob radiação UV [1]. O resultado do estudo cinético é exibido na Figura 5.0 e revela que a degradação do ácido 2,4-D sobre a amostra $\text{TiO}_2@\text{SBA-15}$ pode ser descrita em boa concordância com o modelo de pseudo-primeira ordem ($R^2 = 0,921141$) como relatado em [7,99] com valor de $k = 0,00827 \text{ min}^{-1}$.

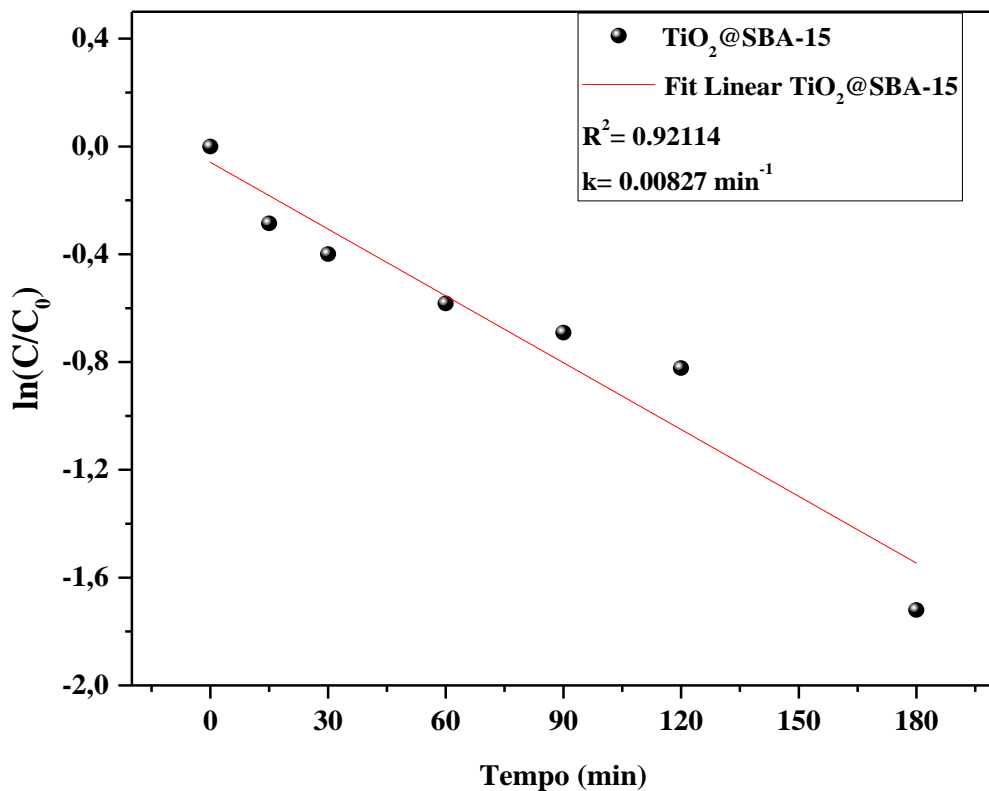


Figura 5.0. Gráfico cinético $\ln (C_t/C_0)$ da degradação do herbicida 2,4-D com a amostra de $\text{TiO}_2@\text{SBA-15}$ após 180 minutos de irradiação UV.

4.2.2 Reutilização do catalisador

A estabilidade da amostra $\text{TiO}_2@\text{SBA-15}$ foi investigada através da realização de três ciclos de reações fotocatalíticas sob irradiação com luz UV por 180 minutos. Na Figura 5.1 é mostrado o resultado obtido para a fotocatalise em três ciclos consecutivos, obtendo 82,11%,

74,4% e 74% de degradação das moléculas do ácido 2,4-D, respectivamente. Observou-se que o material apresentou estabilidade após os processos oxidativos, indicando que não houve redução relevante da eficiência catalítica após reutilização do fotocatalisador.

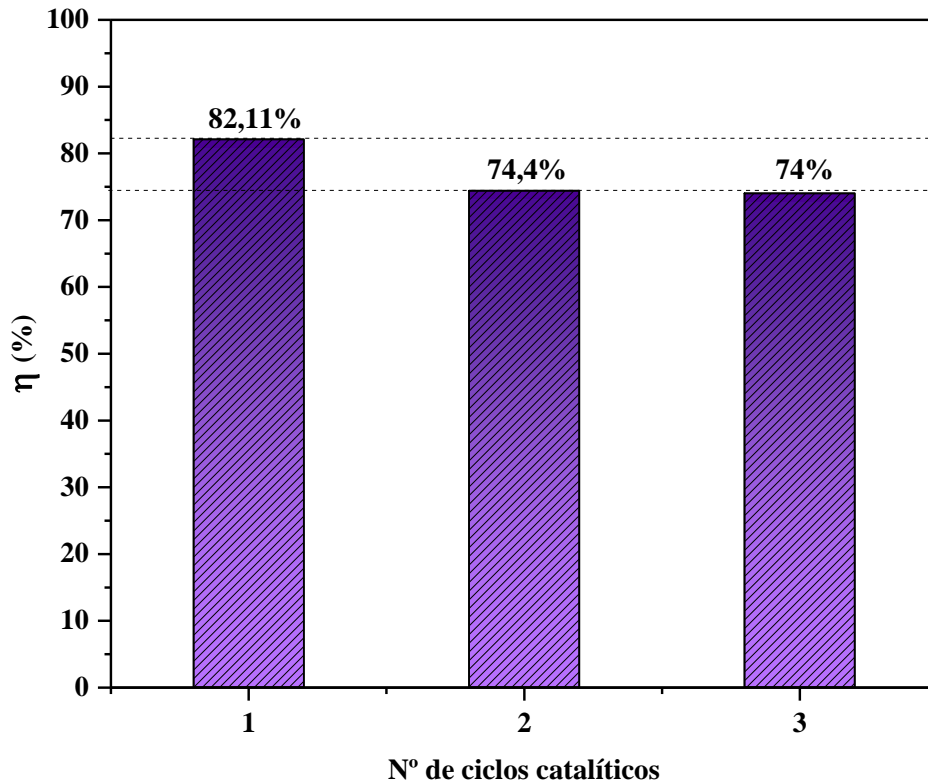


Figura 5.1. Reutilização do fotocatalisador TiO₂@SBA-15 na degradação das moléculas do herbicida 2,4-D.

A leve redução na eficiência catalítica do primeiro para o segundo ciclo pode ser atribuída à lixiviação de parte das nanopartículas de TiO₂ com o processo de lavagem para reutilização do catalisador. No entanto, não foi demonstrada redução relevante no terceiro ciclo, sugerindo que a maioria das nanopartículas estão fortemente ancorados na estrutura do suporte [31, 95].

4.3 ENSAIOS DE TOXICIDADE

De acordo com a Tabela 4.3, o controle positivo e a solução inicial de 2,4-D inibiram o crescimento das raízes, mostrando que as moléculas do herbicida apresentam efeito tóxico [7,137], uma vez que foi observada diferença significativa quando comparado ao controle

negativo. Entretanto, para solução após fotocatalise (Resíduos fotocatalíticos), essa diferença não foi observada quando comparada ao controle negativo.

Tabela 4.3. Comprimento médio das raízes de *Allium cepa* após 24 h de exposição aos grupos controle negativo (CN) e controle positivo (CP), solução inicial de 2,4-D (SI) e resíduos fotocatalíticos (RF).

TRATAMENTOS	COMPRIMENTO DAS RAÍZES (MÉDIA ± DP)
CN	2,1 ± 0,60
CP	1,64 ± 0,41**
SI	1,72 ± 0,30*
RF	2,05 ± 0,46

CN (controle negativo): água deionizada; CP (Controle Positivo): (MMS, Metilmetanosulfonato); SI (solução inicial): solução inicial 2,4-D; RF (resíduos fotocatalíticos): subprodutos catalíticos da solução 2,4-D. DP: Desvio padrão. * Valores médios significativos no teste paramétrico de Tukey (** p <0,01; * p <0,05), quando comparado ao controle negativo. Os resultados referem-se às 34 raízes contadas em cada tratamento.

Na Tabela 4.4 são apresentadas as alterações cromossômicas e mitóticas nas células meristemáticas de *Allium cepa*. Foram observados efeitos citotóxicos, genotóxicos e mutagênicos para a solução inicial de 2,4-D, relacionados à redução do índice mitótico (IM), alterações cromossômicas e presença do micronúcleo (MN), respectivamente.

A exposição das raízes à solução inicial de 2,4-D diminuiu significativamente o IM quando comparado ao controle negativo, o que pode estar relacionado à capacidade de interferir na síntese de DNA e bloquear o ciclo de divisão celular [100, 137,138]. Com relação ao efeito genotóxico, observou-se que o número médio de aberrações cromossômicas foi significativo quando comparado ao controle negativo. A capacidade do 2,4-D de induzir aberrações cromossômicas pode ser por sua ação tóxica nos ácidos nucleicos ou pela formação de complexos químicos a partir da combinação com proteínas, conforme descrito em [138]. No entanto, os mecanismos de dano cromossômico do 2,4-D ainda são pouco conhecidos. O efeito mutagênico é evidenciado pela presença significativa de MN, resultado de perda cromossômica, quebra e/ou brotos nucleares [105].

Os resultados deste estudo mostram claramente as propriedades genotóxicas, citotóxicas e mutagênicas do 2,4-D, provando que o uso contínuo e generalizado desse

herbicida pode afetar o conteúdo genético. Os resíduos fotocatalíticos não apresentaram diferença significativa em relação aos valores médios de comprimento das raízes, índice mitótico e alterações cromossômicas quando comparados ao controle negativo. Portanto, a oxidação fotocatalítica com $\text{TiO}_2@\text{SBA-15}$ proporcionou a redução da toxicidade final dos subprodutos catalíticos, indicando que o método de síntese foi bem sucedido e reproduzível para obtenção de um material promissor como fotocatalisador.

Tabela 4.4. Índice mitótico e alterações cromossômicas em células meristemáticas de *Allium cepa* após 24 h de exposição aos grupos controle negativo (CN) e controle positivo (CP), solução inicial de 2,4-D (SI) e resíduo fotocatalítico (RF).

TRATAMENTOS	ÍNDICE MITÓTICO (MÉDIA ± DP)	ALTERAÇÕES CROMOSSÔMICAS (MÉDIA ± DP)				TOTAL DE ALTERAÇÕES (MÉDIA ± DP)
		MN	BN	QC	CM	
NC	196,26 ± 20,53	1,59 ± 2,18	0,58 ± 0,82	0,09 ± 0,28	0,0 ± 0,0	2,53 ± 2,43
PC	99,17 ± 8,37**	51,11 ± 8,68**	6,09 ± 5,40*	3,59 ± 3,06*	0,09 ± 0,29	64,49 ± 14,72**
IS	97,48 ± 16,87**	26,76 ± 9,91**	9,10 ± 6,75**	0,58 ± 1,02	0,38 ± 0,68	39,07 ± 8,07**
PR	187,68 ± 10,91	1,07 ± 1,73	0,44 ± 0,86	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	1,52 ± 1,97

CN (controle negativo): água desionizada; CP (Controle Positivo): (MMS, metanossulfonato de metila); SI (solução inicial): solução inicial 2,4-D; RF (resíduo fotocatalítico): subprodutos catalíticos da solução 2,4-D; IM: índice mitótico; MN: Micronúcleos; BN: Broto nuclear; QC: Quebras cromossômicas; CM: C-metáfase. DP: desvio padrão. * Valores médios significativos no teste paramétrico de Tukey (** p < 0,01; * p < 0,05), quando comparado ao controle negativo. Os resultados referem-se à análise de 5000 células por tratamento.

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1 Considerações Finais

Neste trabalho, o TiO_2 foi incorporado em SBA-15 pelo método de ancoragem *in situ* para degradação de moléculas do herbicida 2,4-D. Os padrões de DRX de baixo ângulo indicaram sinais típicos para SBA-15 e revelou que a incorporação do TiO_2 não destruiu a estrutura característica da peneira molecular, mas resultou no deslocamento desses picos para maiores valores de 2θ , indicando que houve uma redução no parâmetro da rede (a_0) e no espaçamento-d. A ausência de picos, no DRX de alto ângulo, para o TiO_2 deve-se à baixa carga incorporada do óxido. Os espectros Raman mostraram modos para as nanopartículas de TiO_2 na fase anatase. As imagens de MEV exibiram um arranjo hexagonal típico da matriz de SBA-15 em estruturas alongadas em forma de corda, mesmo após a incorporação das nanopartículas de TiO_2 . A caracterização óptica por UV-vis mostrou que o catalisador absorve luz na região UV. A análise de potencial zeta caracterizou a carga superficial da amostra como negativa e permitiu concluir que há força de repulsão entre as moléculas ionizadas de 2,4-D (carregadas negativamente) e a superfície do material TiO_2 @SBA-15, afetando o processo de adsorção. Não foi possível avaliar a atividade fotocatalítica com as nanopartículas de TiO_2 isoladas devido ao tamanho reduzido dos cristais, impedindo a separação entre estes e a solução de 2,4-D. Assim, a absorção de 2,4-D foi sobreposta pelo forte sinal do TiO_2 , apoiando o uso da SBA-15 como suporte para facilitar a recuperação e reutilização do material, bem como na melhoria da atividade catalítica do TiO_2 . As reações fotocatalíticas seguiram a cinética de pseudo-primeira ordem. A aplicação do catalisador TiO_2 @SBA-15 na degradação das moléculas de 2,4-D demonstrou excelentes resultados, verificados pelo bioensaio com *Allium cepa* para o resíduo fotocatalítico que não apresentou potencial toxicológico e efeitos citotóxicos, genotóxicos e mutagênicos, indicando a eficiência e reprodutibilidade do método de síntese e que o material obtido TiO_2 @SBA-15 é promissor no tratamento de efluentes contendo 2,4-D.

REFERÊNCIAS

- [1] DING, M.; CHEN, W.; XU, H.; SHEN, Z.; LIN, T.; HU, K.; KONG, Q.; YANG, G.; XIE, Z. Heterogeneous Fe₂CoTi₃O₁₀-MXene composite catalysts: Synergistic effect of the ternary transition metals in the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid based on peroxymonosulfate activation. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, 2019.
- [2] CAI, J., ZHOU, M., YANG, W., PAN, Y., LU, X., SERRANO, K.G., Degradation and mechanism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) by thermally activated persulfate oxidation, **Chemosphere**, v. 212, p. 784–793, 2018.
- [3] ATAMANIUK, T.M., KUBRAK, O.I., STOREY, K.B., LUSHCHAK, V.I. Oxidative stress as a mechanism for toxicity of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D): Studies with goldfish gills. **Ecotoxicology**, v. 22, p. 1498–1508, 2013.
- [4] GAMA, A. F.; OLIVEIRA, A. H. B.; CAVALCANTE, E. R. M. INVENTÁRIO DE AGROTÓXICOS E RISCO DE CONTAMINAÇÃO QUÍMICA DOS RECURSOS HÍDRICOS NO SEMIÁRIDO CEARENSE. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 462-467, 2013.
- [5] ZUANAZZI, N. R.; GHISI, N. C.; OLIVEIRA, E. C. Analysis of Global Trends and Gaps for Studies about 2,4-D Herbicide Toxicity: A scientometric review. **Chemosphere**, v. 241, 2020.
- [6] JOSEPHINE, G. A. S.; JAYAPRAKASH, K.; SURESH, M.; SIVASAMY, A. Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid: A Herbicide by Nanocrystalline semiconductor material under Visible Light Irradiation. **Materials Today: Proceedings**, v. 17, p. 345–353, 2019.
- [7] NOBRE, F. X.; MARIANO, F. A. F.; dosSANTOS, F. E. P.; ROCCO, M. L. M.; MANZATO, L.; de MATOS, J. M. E.; COUCEIRO, P. R. C.; BRITO, W. R. Heterogeneous Photocatalysis of Tordon 2,4-D herbicide using the phase mixture of TiO₂. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 2019.
- [8] GARABRANT, D. H.; PHILBERT, M. A. Review of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) Epidemiology and Toxicology. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 32, p.233–257, 2002.
- [9] KERMANI, M.; MOHAMMADI, F.; KAKAVANDI, B.; ESRAFILI, A.; ROSTAMIFASIH, Z. Simultaneous catalytic degradation of 2,4-D and MCPA herbicides using sulfate radical-based heterogeneous oxidation over persulfate activated by natural hematite (α -Fe₂O₃/PS). **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 117, p 49-59, 2018.
- [10] LI, K.; WU, J.; JIANG, L.; SHEN, L.; LI, J.; HE, Z.; WEI, P.; LV, Z.; HE, M. Developmental toxicity of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in zebrafish embryos. **Chemosphere**, v. 171, p. 40-48, 2017.

- [11] ISLAM, F.; WANG, J.; FAROOQ, M.A.; KHAN, M.S.S.; XU, L.; ZHU, J.; ZHAO, M.; MUÑOS, S.; LI, Q.X.; ZHOU, W. Potential impact of the herbicide 2,4 dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. **Environment International**, v.111, p. 332–351, 2017.
- [12] KEARNS, J.P., WELLBORN, L.S., SUMMERS, R.S., KNAPPE, D.R.U. 2,4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and comparison with commercial activated carbon literature data. **Water Research**, v. 62, p. 20–28, 2014.
- [13] KAMINSKI, W.; KUSMIEREK, K.; SWIATKOWSKI, A. Sorption equilibrium prediction of competitive adsorption of herbicides 2,4-D and MCPA from aqueous solution on activated carbon using ANN. **Adsorption**, v. 20, p. 899-904, 2014.
- [14] ARAÚJO, L. C. A.; ORLANDA, J. F. F. BIODEGRADAÇÃO DO HERBICIDA 2,4-D UTILIZANDO BACTÉRIAS SELECIONADAS DO SOLO DO CERRADO MARANHENSE. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 21, p. 21-32, 2014.
- [15] FATIMAH, I.; WANG, S.; WULANDARI, D. ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 553-560, 2011.
- [16] RODRÍGUEZ, J.L., VALENZUELA, M.A., TIZNADO, H., POZNYAK, T., CHAIREZ, I., MAGALLANES, D. A comparative study of alumina-supported Ni catalysts prepared by photodeposition and impregnation methods on the catalytic ozonation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 19, 2017.
- [17] SOUZA, F.L., SAÉZ, C., LANZA, M.R.V., CAÑIZARES, P., RODRIGO, M.A. Removal of pesticide 2,4-D by conductive-diamond photoelectrochemical oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.180, p.733-739, 2016.
- [18] CLUSELLAS, A.; DE ANGELIS, L.; LIN, C.; VO, P.; BAYATI, M.; SUMNER, L.; LEI, Z.; AMARAL, N. B.; BERTINI, L. M.; MAZZA, J.; PIZZIO, L. R.; STRIPEIKIS, J. D.; RENGIFO-HERRERA, J. A.; DE CORTALEZZI, M. M. F. Abatement of 2,4-D by H₂O₂ solar photolysis and solar photo-Fenton-like process with minute Fe(III) concentrations. **Water Research**, v. 144, p. 572-580, 2018.
- [19] SINGH, K.; HARISH, S.; PERIYANAYAGA KRISTY, A.; SHIVANI, V.; ARCHANA, J.; NAVANEETHAN, M.; SHIMOMURA, M.; HAYAKAWA, Y. Erbium doped TiO₂ interconnected mesoporous spheres as an efficient visible light catalyst for photocatalytic applications. **Applied Surface Science**, v. 449, p. 755-763, 2018.
- [20] NUENGMATCHA, P.; CHANTHAI, S.; MAHACHA, R.; OH, W. Sonocatalytic performance of ZnO/graphene/ TiO₂ nanocomposite for degradation of dye pollutants (methylene blue, texbrite BAC-L, texbrite BBU-L and texbrite NFW-L) under ultrasonic irradiation. **Dyes and Pigments**, v. 134, p. 487-497, 2016.
- [21] RIYAPAN, S.; ZHANG, Y.; WONGKAEW, A.; PONGTHAWORNSAKUN, B.; MONNIER, J. R.; PANPRANOT, J. Preparation of improved Ag-Pd/ TiO₂ catalysts using the

combined strong electrostatic adsorption and electroless deposition methods for the selective hydrogenation of acetylene. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, p. 5608-5617, 2016.

[22] PATROCINIO, A. O. T.; SCHNEIDER, J.; FRANCA, M. D.; SANTOS, L. M.; CAIXETA, B. P.; MACHADO, A. E. H.; BAHNEMANN, D. W. Charge carrier dynamics and photocatalytic behavior of TiO₂ nanopowders submitted to hydrothermal or conventional heat treatment. **Rsc Advances**, v. 5, n. 86, p. 70536-70545, 2015.

[23] TAY, Q. L.; LIU, X. F.; TANG, Y. X.; JIANG, Z. L.; SUM, T. C.; CHEN, Z. Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production with Synergistic Two-Phase Anatase/Brookite TiO₂ Nanostructures. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 29, p. 14973-14982, 2013.

[24] KIM, T.; SLOWING, I. I.; CHUNG, P.; LIN, V. S. Ordered Mesoporous Polymer–Silica Hybrid Nanoparticles as Vehicles for the Intracellular. **Controlled Release of Macromolecules**. **ACS Nano**, v. 5, p. 360–366, 2011.

[25] LACHHEB, H.; AHMED, O.; HOUAS, A.; NOGIER, J. P. Photocatalytic activity of TiO₂–SBA-15 under UV and visible light. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 226, p. 1–8, 2011.

[26] BISWAS, P.; NARAYANASARMA, P.; KOTIKALAPUDI, C. M.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. Characterization and Activity of ZrO₂ Doped SBA-15 Supported NiMo Catalysts for HDS and HDN of Bitumen Derived Heavy Gas Oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n.13, p. 7882–7895, 2011.

[27] TSONCHEVA, T.; ROGGENBUCK, J.; PANEVAC, D.; DIMITROVA, M.; MITOVIC, I.; FRÖBA, M. Nanosized iron and chromium oxides supported on mesoporous CeO₂ and SBA-15 silica: Physicochemical and catalytic study. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 2, p. 523-530, 2010.

[28] SEGURA, Y.; COOL, P.; KUSTROWSKI, P.; CHMIELARZ, L.; DZIEMBAJ, R.; VANSANT, E. F. Characterization of Vanadium and Titanium Oxide Supported SBA-15. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 24, p. 12071–12079, 2005.

[29] YANG, J.; HIDAJAT, K.; KAWI, S. Synthesis, characterization and sensing properties of nano-SnO₂ supported on SBA-15 as highly sensitive semiconductor gas sensors. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, p. 292-298, 2009.

[30] BUSUIOC, A. M.; MEYNEN, V.; BEYERS, E.; COOL, P.; BILBA, N.; VANSANT, E. F. Growth of anatase nanoparticles inside the mesopores of SBA-15 for photocatalytic applications. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 3, p. 527–530, 2007.

[31] ARAÚJO, M. M.; SILVA, L. K. R.; SCZANCOSKI, J. C.; ORLANDI, M. O.; LONGO, E.; SANTOS, A. G. D.; SÁ, J. L. S.; SANTOS, R. S.; LUZ JR., G. E.; CAVALCANTE, L. S. Anatase TiO₂ nanocrystals anchored at inside of SBA-15 mesopores and their optical behavior. **Applied Surface Science**, v.389, p. 1137-1147, 2016.

[32] CONCEIÇÃO, D. S.; GRAÇA, C.A.L.; FERREIRA, D.P.; FERRARIA, A.M.; FONSECA, I.M.; BOTELHO DO REGO, A.M.; TEIXEIRA, A.C.S.C.; VIEIRA FERREIRA, L.F. Photochemical insights of TiO₂ decorated mesoporous SBA-15 materials and their

influence on the photodegradation of organic contaminants. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 253, p. 203-214, 2017.

[33] SIRVINSKAS, L. P. **Manual de direito ambiental**. 16. ed. São Paulo: Saraiva Educação, 2018.

[34] PIMENTAL, D. Green revolution agriculture and chemical hazards. **The Science of the Total Environment**, v.188, p. 86-98, 1996.

[35] EDWARDS C.A. **The Impact of Pesticides on the Environment**. In: Pimentel D., Lehman H. (eds) *The Pesticide Question*. Boston, MA: Springer, 1993.

[36] ARMANDA, D. T.; GUINÉEA, J. B.; TUKKERA, A. The second green revolution: Innovative urban agriculture's contribution to food security and sustainability – A review, **Global Food Security**, v. 22, p.13–24, 2019.

[37] LOPES, C. V. A.; ALBUQUERQUE, G. S. C.; Agrochemicals and their impacts on human and environmental health: a systematic review, **Saúde em Debate**, v. 42, n. 117, p. 518-534, 2018.

[38] SANTANA, V. S.; MOURA, M. C.; NOGUEIRA, F. F. Mortalidade por intoxicação ocupacional relacionada a agrotóxicos, 2000-2009, Brasil. **Revista de Saúde Pública**, v. 47, n.3, p.598-606, 2013.

[39] JORENS, P. G.; SCHEPENS, P. J. C. Human pentachlorophenol poisoning. **Human & Experimental Toxicology**, v. 12, n. 6, p. 479-495, 1993.

[40] LEHOTAY, S. Supercritical fluid extraction of pesticides in foods. **Journal Chromatographic A**, v. 785, p. 289-312, 1997.

[41] ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA - RDC nº 294, de 29 de julho de 2019**. Dispõe sobre os critérios para avaliação e classificação toxicológica, priorização da análise e comparação da ação toxicológica de agrotóxicos, componentes, afins e preservativos de madeira, e dá outras providências. ANVISA, 2019. Diário Oficial da União. Brasília, DF: Imprensa Oficial.

[42] AKTAR, M. W.; SENGUPTA, D.; CHOWDHURY, A. Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards. **Interdisciplinary Toxicology**, v. 2, n. 1, p. 1-12, 2009.

[43] FAY, E. F.; SILVA, C. M. M. S.; **Persistência de moléculas xenobióticas**. Agrotóxicos & Ambiente. Brasília: EMBRAPA, p 222-257, 2004.

[44] CHAIM, A.; BOTTON, M.; SCRAMIN. S.; PESSOA, M. C. P. Y.; SANHUEZA, R. M. V.; KOVALESKI, A. Deposição de agrotóxicos pulverizados na cultura da maçã. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 38, n. 7, p. 889-892, 2003.

[45] SODRÉ, F. F.; Fontes Difusas de Poluição da Água: Características e métodos de controle. **Artigos Temáticos do AQQUA**, v. 1, p. 9-16, 2012.

- [46] SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. PESTICIDAS E SEUS RESPECTIVOS RISCOS ASSOCIADOS À CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 53-58, 2003.
- [47] MALAKOOTIANA, M.; SHAHESMAELIC, A.; FARAJIA, M.; AMIRIA, H.; MARTINEZD, S. S. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphoruspesticides in aqueous matrices: A systematic review andmeta-analysis. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 134, p. 292–307, 2020.
- [48] SOUTHWICK, L.M.; APPELBOOM, T.W.; FOUSS, J.L. Runoff and leaching of metolachlor from Mississippi river alluvial soil during seasons of average and below-average rainfall. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.7, n.4, p.1413-1420, 2009.
- [49] JARDIM, I. C. S. F.; ANDRADE, J. A.; QUEIROZ, Sonia Claudia do Nascimento de. Resíduos de agrotóxicos em alimentos: uma preocupação ambiental global - Um enfoque às maçãs. **Química Nova**, v. 32, n. 4, p.996-1012, 2009.
- [50] NASCIMENTO, L.; MELNYK, A. A química dos pesticidas no meio ambiente e na saúde, **Revista Mangaió Acadêmico**, v. 1, n.1, p. 54-61, 2016.
- [51] BESERRA, L. **Agrotóxicos, vulnerabilidades socioambientais e saúde: uma avaliação participativa em municípios da bacia do rio Juruena, Mato Grosso** [Dissertação]. 2017. Cuiabá: Instituto de Saúde Coletiva da UFMT.
- [52] MARTINS, T. Herbicida Paraquat: conceitos, modo de ação e doenças relacionadas. **Semina: Ciências Biológicas e da Saúde**, v. 34, n. 2, p. 175-186, 2013.
- [53] FAO (2020) – Food and Agriculture Organization of the United Nations. FAOSTAT. Disponível em: < <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP/> >. Acesso em: 10 de janeiro de 2020.
- [54] PIRES, F.R.; PROCÓPIO, S.O.; SANTOS, J.B.; SOUZA, C.M.; DIAS, R.R. Avaliação da fitorremediação de tebuthiuron utilizando *Crotalaria juncea* como planta indicadora. **Ciência Agrônômica**, v.39, n.2, p.245-250, 2008.
- [55] SANTOS, D.P.; BRAGA, R.R.; GUIMARÃES, F.A.R.; PASSOS, A.B.R.J.; SILVA, D.V.; SANTOS, J.B.; NERY, M.C. Determinação de espécies bioindicadoras de resíduos de herbicidas auxínicos. **Revista Ceres**, v.60, n.3, p.354-362, 2013.
- [56] HARRINGTON, K. C.; GHANIZADEH, H. Herbicide application using wiper applicators - A review. **Crop Protection**, v 102, p. 56-62, 2017.
- [57] GROSSMANN, K. Mode of action of auxin herbicides: a new ending to a long, drawn out story. **Trends in Plant Science**, v. 5, p. 506-508, 2000.
- [58] LABORDE, M. R. R.; LARRAMENDY, M. L.; SOLONESKIA, S. Cytotoxic and genotoxic assessments of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) in in vitro mammalian cells. **Toxicology in Vitro**, v. 65, 2020.
- [59] FIORENZA, R.; MAURO, A. D.; CANTARELLA, M.; IARIA, C.; SCALISI, E. M; BRUNDO, M. V.; GULINO, A.; SPITALERID, L.; NICOTRA, G.; DATTILO, S.;

CARROCCIOA, S. C.; PRIVITERA, V.; IMPELLIZZERI, G. Preferential removal of pesticides from water by molecular imprinting on TiO₂ photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, p. 122309, 2020.

[60] MITHILA, J. Evolution of Resistance to Auxinic Herbicides: Historical Perspectives, Mechanisms of Resistance, and Implications for Broadleaf Weed Management in Agronomic Crops. **Weed Science**, v. 59, p. 445-457, 2011.

[61] DEHNERT, G.K., FREITAS, M.B., DEQUATTRO, Z.A., BARRY, T., KARASOV, W.H. Effects of Low , Subchronic Exposure of 2,4- Formulations on Early Life Stages of Fathead Minnows (*Pimephales promelas*), **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 37, 2550–2559, 2018.

[62] CASTRO, F.D. **Degradação do Ácido diclorofenoxiacético (2,4 D) com Ozônio Eletrogerado**. 2010. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia.

[63] IBAMA, Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis, 2019. **Os 10 ingredientes ativos mais vendidos - 2018** - Consolidação de dados fornecidos pelas empresas registrantes de produtos técnicos, agrotóxicos e afins, conforme art. 41 do Decreto n° 4.074/2002.

[64] ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **NOTA TÉCNICA n° 24 de 2018**. Nota Técnica conclusiva de reavaliação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), com as respectivas recomendações e proposta de minuta de RDC para esse ingrediente ativo. ANVISA, 2018. Diário Oficial da União. Brasília, DF: Imprensa Oficial.

[65] GERMAINE, K. J.; LIU, X.; CABELLOS, G. G.; HOGAN, J.P.; RYAN, D.; DOWLING, D. N. Bacterial endophyte-enhanced phytoremediation of the organochlorine herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 57, p. 302- 310, 2006.

[66] MARTYNIUK, C.J., MEHINTO, A.C., DENSLOW, N.D., Organochlorine pesticides: Agrochemicals with potent endocrine-disrupting properties in fish. **Molecular and Cellular Endocrinology**, v. 507, 2020.

[67] CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n° 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, BRASIL. Imprensa Oficial. (2005)

[68] IBAMA. **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil: uma abordagem ambiental**. Brasília: Ibama, 2010.

[69] NETO, D. M.; FROEHNER, S.; MACHADO, K. S. AVALIAÇÃO DO TRANSPORTE DO ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO ATRAVÉS DE UM LISÍMETRO, *Química Nova*, v. 35, n. 9, p.1809-1813, 2012.

- [71] NOGUEIRA, R. F. P., JARDIM, W. F. Heterogeneous Photocatalysis and its Environmental Applications. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, 1998.
- [72] FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- [73] HAIDER, A.; AL-ANBARIB, R. H.; KADHIMB, G. R.; SALAMEC, C. T. Exploring potential Environmental applications of TiO₂ Nanoparticles. **Energy Procedia**, v. 119, p.332-345, 2017.
- [74] HEWER, T. L. R. **Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos**. 2006. (Mestrado em Química Analítica). Universidade de São Paulo, São Paulo.
- [75] MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, n 8, p. 2181-2190, 2009.
- [76] BAGNARA, M. **Estudo da Atividade Fotocatalítica de Nanotubos de TiO₂ Dopados com Nitrogênio**. 2011.(Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul: UFRS, Porto Alegre, RS.
- [77] ARAÚJO, A. B. **Degradação de Poluentes Orgânicos Utilizando Filmes de TiO₂ Modificados com Íons Prata**. 2006. (Tese de Doutorado). Universidade Estadual Paulista: UNESP, Araraquara, SP.
- [78] JIN, C. Y.; LIU, B.; LEI, Z. X.; SUN, J. M. Structure and photoluminescence of the TiO₂ films grown by atomic layer deposition using tetrakis-dimethylamino titanium and ozone. **Nanoscale Research Letters**, v. 10, 2015.
- [79] BENETTI, D.; DEMBELE, K. T.; BENAVIDES, J.; ZHAO, H.; CLOUTIER, S.; CONCINA, I.; VOMIERO, A.; ROSEI, F. Functionalized multi-wall carbon nanotubes/TiO₂ composites as efficient photoanodes for dye sensitized solar cells. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 4, n. 16, p. 3555-3562, 2016.
- [80] ALEV, O.; ÇENNIKC, E.; KILINÇ, N.; OZTÜRK, Z. Z. Gas Sensor Application of Hydrothermally Growth TiO₂ Nanorods. **Procedia Engineering**, v. 120, p. 1162 - 1165, 2015.
- [81] WU, S.; WENG, Z.; LIU, X.; YEUNG, K. W. K.; CHU, P. K. Functionalized TiO₂ Based Nanomaterials for Biomedical Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 24, n. 35, p. 5464-5481, 2014.
- [82] MCCULLAGH, C.; ROBERTSON, J. C.; BAHNEMANN, D.; ROBERTSON, P. J. The application of TiO₂ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic microorganisms: a review. **Research on Chemical Intermediates**, v. 33, p. 359-375, 2007.
- [83] ZIMBONE, M.; CACCIATO, G.; BOUTINGUIZA, M.; GULINO, A.; CANTARELLA, M.; PRIVITERA, V.; GRIMALDI, M. G. Hydrogenated black-TiO_x: a Facile and Scalable

Synthesis for Environmental Water Purification. **Catalysis Today**, v. 321–322, p. 146–157, 2019.

[84] DI PAOLA, A.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. Brookite, the Least Known TiO₂ Photocatalyst. **Catalysts**, v. 3, p. 36-73, 2013.

[85] ABDENNOURI, M.; ELHALIL, A.; FARNANE, M.; TOUNSADI, H.; MAHJOUBI, F.Z.; ELMOUBARKI, R.; SADIQ, M.; KHAMAR, L.; GALADI, A.; BAA[^] LALA, M.; BENSITEL, M.; EL HAFIANE, Y.; SMITH, A.; BARKA, N. Photocatalytic degradation of 2,4-D and 2,4-DP herbicides on Pt/TiO₂ nanoparticles. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 19, p. 485-493, 2015.

[86] CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. **Progress in Solid State Chemistry**, v. 32, p. 33–177, 2004.

[87] NAGARAJ, G.; DHAYAL RAJ, A.; IRUDAYARAJ, A. A.; JOSEPHINE, R. L. Tuning the Optical Band Gap of Pure TiO₂ via Photon Induced Method, **Optik**, v. 179, p. 889-894, 2019.

[88] LEAL, J. H.; CANTU, Y.; GONZALEZ, D. F.; PARSONS, J. G. Brookite and anatase nanomaterial polymorphs of TiO₂ synthesized from TiCl₃. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 84, p.28–32, 2017.

[89] SINGH, J.; SHARMA, S.; SHARMA, S.; SINGH, R.C. Effect of tungsten doping on structural and optical properties of rutile TiO₂ and band gap narrowing, **Optik**, v. 182, p. 538-547, 2019.

[90] FAGHIHIAN, H.; BAHRANIFARD, A. Application of TiO₂-zeolite as photocatalyst for photodegradation of some organic pollutants. **Iranian Journal of Catalysis**, v. 1, p. 45–50, 2011.

[91] MEHRABADI, Z.; FAGHIHIAN, H. Clinoptilolite modified with TiO₂ for simultaneous elimination of two herbicides; 2,4-D and MCPA by UV and sunlight-assisted photocatalytic degradation. **Materials Research Bulletin**, v. 119, 2019.

[92] ALI, S.; LI, Z.; CHEN, S.; ZADA, A.; KHAN, I.; KHAN, I.; ALI, W., SHAHEEN, S.; QU, Y.; JING, L. Synthesis of activated carbon-supported TiO₂-based nano-photocatalysts with well recycling for efficiently degrading high-concentration pollutants. **Catalysis Today**, v.335, p. 557-564, 2019.

[93] LOPES, J. S.; RODRIGUES, W.V.; OLIVEIRA, V.V.; BRAGA, A. N. S.; SILVA, R.T., FRANÇA, A. A. C.; PAZ, E. C.; OSAJIMA, J. A.; FILHO, E. C.S. Modification of kaolinite from Pará/Brazil region applied in the anionic dye photocatalytic discoloration. **Applied Clay Science**, v. 168, p. 295-303, 2019.

[94] ZHANG, S.; JIANG, D.; TANG, T.; LI, J.; XU, Y.; SHEN, W.; XU, J.; DENG. F. TiO₂/SBA-15 photocatalysts synthesized through the surface acidolysis of Ti(OnBu)₄ on carboxyl-modified SBA-15. **Catalysis Today**, v. 158, p. 329–335, 2010.

- [95] WANG, X.J.; LIN, F.T.; HAO, Y.J.; LIU, S.J.; YANG, M.L. TiO₂/SBA-15 composites prepared using H₂TiO₃ by hydrothermal method and its photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 99, p. 38-41, 2013.
- [96] CHEN, Y.; HUANG, Y.; XIU, J.; HAN, X.; BAO, X. Direct synthesis, characterization and catalytic activity of titanium-substituted SBA-15 mesoporous molecular sieves. **Applied Catalysis A: General**, v. 273, n. 1–2, p. 185–191, 2004.
- [97] LI, G.; ZHAO, X. S. Characterization and Photocatalytic Properties of Titanium-Containing Mesoporous SBA-15. **Industrial Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 3569-3573, 2006.
- [98] SOUZA, R. P.; AMBROSIO, E.; SOUZA, M.T.F.; FREITAS, T.K.F.S.; FERRARI-LIMA, A.M.; GARCIA, J.C. Solar photocatalytic degradation of textile effluent with TiO₂, ZnO, and Nb₂O₅ catalysts: assessment of photocatalytic activity and mineralization. **Environmental Science Pollution Research**, v. 24, p. 12691–12699, 2017.
- [99] HUY, B. T.; JUNG, D.-S.; KIM PHUONG, N. T.; LEE, Y.-I. Enhanced photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using a novel TiO₂@MgFe₂O₄ core@shell structure. **Chemosphere**, v. 184, p. 849 856856.
- [100] ÖZKUL, M., ÖZEL, Ç. A., YÜZBAŞIOĞLU, D.; ÜNAL, F. Does 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) induce genotoxic effects in tissue cultured Allium roots? **Cytotechnology**, v. 1, 2016.
- [101] OREL, Z. C.; GUNDE, M. K.; OREL, B. Application of the Kubelka-Munk Theory for the Determination of the Optical Properties of Solar Absorbing Paints. **Progress Organic Coatings**, v. 30, p. 59-66, 1997.
- [102] LOFRANO, G.; LIBRALATO, G.; ADINOLFI, R.; SICILIANO, A.; IANNECE, P.; GUIDA, M. GIUGNI, M.; VOLPI GHIRARDINI, A.; CAROTENUTO, M. Photocatalytic degradation of the antibiotic chloramphenicol and effluent toxicity effects. **Ecotoxicology Environmental Safety**, v. 123, p. 65–71, 2016.
- [103] ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D.; AM, J. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of American Chemical Society**, v. 120, p. 6024-6036, 1998.
- [104] SANTOS, R.S.; OLIVEIRA, H.G.; LONGO, C. Characterization of Fe-TiO₂ films synthesized by sol-gel method for application in energy conversion devices. **Proceedings of SPIE Optics + Photonics**, v. 7408, p. 1-8, 2009.
- [105] LEME, D. M.; MARIN-MORALES, M. A. Allium cepa test in environmental monitoring: A review on its application. **Mutation Research/Reviews in Mutation Research**, v.682, p.71-81, 2009.
- [106] WEI, J.Q.; CHEN, X.J.; WANG, P.F.; HAN, Y.B.; XU, J.C.; HONG, B.; JIN, H.X.; JIN, D.F.; PENG, X.L.; LI, J.; YANG, Y.T.; GE, H.L.; WANG, X.Q. High surface area TiO₂/SBA-

15 nanocomposites: Synthesis, microstructure and adsorption-enhanced photocatalysis. **Chemical Physics**, v. 510, p 47-53, 2018.

[107] LUZ JR., G.E.; LIMA, S.H.; MELO, A.C.R.; ARAUJO, A.S.; FERNANDES JR., V.J. Direct synthesis and characterization of LaSBA-15 mesoporous molecular sieves. **Journal of Materials Science**, v.45, p. 1117–1122, 2010.

[108] GUO, G.; GUO, H.; WANG, F.; FRANCE, L. J.; YANG, W.; MEI, Z.; YU, Y. Dyesensitized TiO₂@SBA-15 composites: preparation and their application in photocatalytic desulfurization. **Green Energy & Environment**, v. 5, p. 114-120, 2019.

[109] NGUYEN, T. T.; QIAN, E. W. Synthesis of mesoporous Ti-inserted SBA-15 and CoMo/Ti-SBA-15 catalyst for hydrodesulfurization and hydrodearomatization **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 265, p. 1-7, 2018.

[110] ZHAO, S., SU, D., CHE, J., ORLOV, A. Photocatalytic properties of TiO₂ supported on SBA-15 mesoporous materials with large pores and short channels. **Materials Letters**, v. 65, p. 3354–3357, 2011.

[111] SANCHES, S. G.; FLORES, J .H.; DA SILVA. M. I. P. Ti dispersion on SBA-15 porous host to enhance photocatalytic hydrogen production. **Journal of Molecular Structure**, v. 1170, 2018.

[112] JARDIM, A. A. M. L.F.; BACANI, R.; GONÇALVES, N. S.; FANTINI, M. C. A.; MARTINS, T. S.SBA-15: TiO₂ nanocomposites: II. Direct and post-synthesis using acetylacetone. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 239, p. 235-243, 2017.

[113] ZHAO, L.; YU, J. Controlled synthesis of highly dispersed TiO₂ nanoparticles using SBA-15 as hard template. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 304, p. 84-91, 2006.

[114] SHUKLA, P.; SUN, H.; WANG, S.; MING, H.; TADÉ, M. O. Co-SBA-15 for heterogeneous oxidation of phenol with sulfate radical for wastewater treatment. **Catalysis Today**, v. 175, p. 380–385, 2011.

[115] YANG, L.; JIANG, Z.; LAI, S.; JIANG, C.; ZHONG, H. Synthesis of Titanium Containing SBA-15 and Its Application for Photocatalytic Degradation of Phenol. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2014, 2014.

[116] DEVI, P.; DAS, AJAY, U.; DALAI, K. Production of glycerol carbonate using a novel Ti-SBA-15 catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 346, P. 377-388, 2018.

[117] WANG, Z.; ZHANG, F.; YANG, Y.; XUE, B.; CUI, J.; GUAN, N. Facile postsynthesis of visible-light-sensitive titanium dioxide/mesoporous SBA-15. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 3286–3293, 2007.

[118] REN, X.; MIAO, G.; XIAO, Z.; YE, F.; LI, Z.; WANG, H.; XIAO, J. Catalytic adsorptive desulfurization of model diesel fuel using TiO₂/SBA-15 under mild conditions. **Fuel**, v. 174, p. 118-125, 2016.

- [119] CHEN, S.; MA, C.; QIN, M.; YANG, H.; XIE, H.; GUAN, J. Direct synthesis and catalytic activity of ordered large pore titanium-substituted spherical SBA-15 molecular sieves. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 106, p. 245–256, 2012.
- [120] SU, K.; LI, Z.; CHENG, B.; LIAO, K.; SHEN, D.; WANG, Y. Studies on the carboxymethylation and methylation of bisphenol A with dimethyl carbonate over TiO₂/SBA-15. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 315, p. 60-68, 2010.
- [121] SUN, D. H.; LIU, Z. M.; HE, J.; HAN, B. X.; ZHANG, J. L.; HUANG, Y. Surface sol-gel modification of mesoporous silica molecular sieve SBA-15 with TiO₂ in supercritical CO₂. **Microporous Mesoporous Materials**, v.80, p. 165-171, 2005.
- [122] ZUKERMAN, R.; VRADMAN, L.; TITELMAN, L.; ZEIRI, L.; PERKAS, N.; GEDANKEN, A.; LANDAU, M. V.; HERSKOWITZ, M. Effect of SBA-15 microporosity on the inserted TiO₂ crystal size determined by Raman spectroscopy. **Materials Chemistry and Physics**, v.122, p.53-59, 2010.
- [123] LUAN, Z.; MAES, E. M.; VAN DER HEIDE, P. A. W.; ZHAO, D.; Czernuszewicz, R. S.; Kevan, L.; Incorporation of titanium into mesoporous silica molecular sieve SBA-15, **Chemistry Materials**, v. 11, p. 3680-3686, 1999.
- [124] YAN, X.; KOMARNENI, S.; YAN, Z. CO₂ adsorption on Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) and amine-modified Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15) with and without controlled microporosity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 390, n. 1, p. 217-224, 2013.
- [125] WU, L.; YU, J.C.; WANG, X.; ZHANG, L.; YU, J. Characterization of mesoporous nanocrystalline TiO₂ photocatalysts synthesized via a sol solvothermal process at a low temperature. **Journal Solid State Chemistry**, v. 178, p. 321–328, 2005.
- [126] SAWANT, D. P., JUSTUS, J., BALASUBRAMANIAN, V. V., ARIGA, K., SRINIVASU, P., VELMATHI, S., HALLIGUDI, S. B., VINU, A. Heteropoly acid encapsulated SBA-15/TiO₂ nanocomposites and their unusual performance in acid-catalysed organic transformations. **Chemistry - A European Journal**, v. 14, p. 3200-3212, 2008.
- [127] MAUČEC, D.; ŠULIGOJ, A.; RISTIĆ, A.; DRAŽIĆ, G.; PINTAR, A.; TUŠAR, N. N. Titania versus zinc oxide nanoparticles on mesoporous silica supports as photocatalysts for removal of dyes from wastewater at neutral pH. **Catalysis Today**, v. 310, p. 32-41, 2018
- [128] CALZADA, L. A.; CASTELLANOS, R.; GARCÍA, L. A; KLIMOVA, T. E. TiO₂, SnO₂ and ZnO catalysts supported on mesoporous SBA-15 versus unsupported nanopowders in photocatalytic degradation of methylene blue. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 285, p. 247-258, 2019.
- [129] KHANDEKAR, D. C.; BHATTACHARYYA, A. R.; BANDYOPADHYAYA, R. Role of impregnated nano-photocatalyst (Sn_xTi_(1-x)O₂) inside mesoporous silica (SBA-15) for degradation of organic pollutant (Rhodamine B) under UV light. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, 2019.

[130] SOARES, D. C. F.; SOARES, L. M.; GOES, A. M.; MELO, E. M.; BARROS, A. L. B.; BICALHO, T. C. A. S.; LEAO, N. M.; TEBALDI, M. L. Mesoporous SBA-16 silica nanoparticles as a potential vaccine adjuvant against *Paracoccidioides brasiliensis*. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 291, 2020.

[131] GÓMEZ-MERINO, A. I.; RUBIO-HERNÁNDEZ, F. J.; VELÁZQUEZ-NAVARRO, J. F.; AGUIAR, J. Assessment of ζ -potential in TiO₂ aqueous suspensions: A comparative study based on thermodynamic and rheological methods. **Ceramics International**, v. 41, p. 5331–5340, 2015.

[132] JIANG, J., OBERDÖRSTER, G.; BISWAS, P. Characterization of size, surface charge, and agglomeration state of nanoparticle dispersions for toxicological studies. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 11, p. 77–89, 2009.

[133] IBARZ, R.; Garvín, A.; Ibarz, A. Kinetic and thermodynamic study of the photochemical degradation of patulin. **Food Research International**, v. 99, p. 348-354, 2017.

[134] LEE, S.C.; LINTANG, H. O; YULIATI, L. High photocatalytic activity of Fe₂O₃/TiO₂ nanocomposites prepared by photodeposition for degradation of 2,4- dichlorophenoxyacetic acid. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 8, p. 915–926, 2017.

[135] CARRAWAY, E.R.; HOFFMAN, A.J.; HOFFMANN, M.R. Photocatalytic Oxidation of Organic Acids on Quantum-Sized Semiconductor Colloids. **Environmental. Science Technology**, v. 28, p. 786-793, 1994.

[136] SUN, Y.; PIGNATELLO, J.J. Evidence for a Surface Dual Hole- Radical Mechanism in the TiO₂ Photocatalytic Oxidation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. **Environmental. Science Technology**, v.29, p. 2065-2072, 1995.

[137] ATEEQ, B.; FARAH, M. A.; ALI, M. N.; AHMAD, V. Clastogeneticity of pentachlorophenol, 2,4-D and butachlor evaluated by *Allium* root tip test. **Mutation Research**, v. 514, p. 105–113, 2002.

[138] KUMARI, T.S.; VAIDYANATH, K. Testing of genotoxic effects of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) using multiple genetic assay systems of plants. **Mutation Research**, v. 226, p. 235–238, 1989.