

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**Avaliação do uso de radiação UV, ozônio e catalisadores
bem como suas combinações para degradação do herbicida
2,4-D**

MURILO VENDRAMIN RUFFATTO

PORTO ALEGRE

2023

MURILO VENDRAMIN RUFFATTO

**Avaliação do uso de radiação UV, ozônio e catalisadores,
bem como suas combinações para degradação do herbicida
2,4-D**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia, modalidade acadêmica.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Andréa Moura Bernardes

Coorientador: Prof. Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva

PORTO ALEGRE

2023

Dedico essa dissertação de mestrado aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial aos meus pais, Clotilde Vendramin Ruffatto e Raymundo Ruffatto, por todo o apoio necessário para conclusão de mais esta etapa.

A todos os mestres, que tive o prazer de encontrar durante minha vida acadêmica, pelos ensinamentos e contribuições.

À minha orientadora professora Dra. Andréa Moura Bernardes e ao meu coorientador professor Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva, por me aceitarem como orientado, pela recepção na UFRGS, paciência, e principalmente, pela dedicação e presteza na orientação desse trabalho.

Aos colegas, pelo companheirismo e pelas trocas de experiências e conhecimentos que muito me ajudaram no decorrer deste curso.

Aos funcionários do PPGE3M e do IPH.

Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma passaram pela minha vida e contribuíram para esta realização, muito obrigado!

“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”

(Arthur Schopenhauer)

RESUMO

Os contaminantes de preocupação emergente (CPE) são uma variedade de compostos presentes em diferentes produtos como medicamentos, agrotóxicos, produtos de higiene, dentre outros. Esses contaminantes geralmente não estão incluídos em monitoramentos de rotina nas estações de tratamento de água, porém apresentam risco à saúde da população e ao meio ambiente. Dentre esses contaminantes podemos destacar o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D), um agrotóxico seletivo amplamente utilizado na agricultura, sendo o segundo mais comercializado no Brasil. Esse contaminante tem sido detectado em diversas estações de tratamento de água, sabendo que os processos convencionais de tratamento não são eficazes para a degradação desse contaminante, nos últimos anos tem surgido diversos estudos em busca de novos métodos. Como uma das alternativa surge os processos oxidativos e oxidativos avançados, incluindo a fotólise direta, ozonização, foto-ozonização e a combinação desses processos com catalisadores. Os ensaios de 1 hora foram realizados em duplicata em um reator de vidro com a fonte de radiação no centro e com uma solução de 2,4-D 10 mg L⁻¹ em água deionizada, variando-se o pH entre 3, 7 e 12 e o comprimento de onda da radiação UV. As amostras coletadas foram caracterizadas por diferentes métodos analíticos como a cromatografia líquida e carbono orgânico total. Verificou-se que dentre os pHs testados o pH 12 apresentou os melhores resultados e dentre os métodos, o processo combinando radiação UV-C e ozônio (UV-C/O₃) apresentou os melhores valores de degradação e mineralização que foi de 97% e 30%, respectivamente. Para essas condições também foi verificado uma redução na degradação e mineralização quando o ensaio foi realizado em matriz real, com 88% de degradação e 13% de mineralização. Os ensaios com catalisador foram realizados com vazão reduzida, mesmo assim a mineralização foi aumentada para 35% e 40% no processo com catalisadores, ozônio e radiação UV-A e UV-C, respectivamente. Desta forma, os processos combinados com ozonização e radiação UV-C bem como a combinação com catalisadores pode ser uma alternativa eficiente para a degradação do 2,4-D.

Palavras-chave: 2,4-diclorofenoxiacético, Degradação, Mineralização, Ozônio, Radiação UV, Catalisador.

ABSTRACT

Contaminants of emerging concern (CEC) are a variety of compounds present in different products such as medicines, pesticides, hygiene products, among others. These contaminants are generally not included in routine monitoring at water treatment plants, but they pose a risk to the health of the population and the environment. Among these contaminants we can highlight 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D), a selective pesticide widely used in agriculture, being the second most sold in Brazil. This contaminant has been detected in several water treatment plants, knowing that conventional treatment processes are not effective in degrading this contaminant, in recent years several studies have emerged in search of new methods. As one alternative, advanced oxidative and oxidative processes appear, including direct photolysis, ozonation, photo-ozonation and the combination of these processes with catalysts. The 1-hour tests were carried out in duplicate in a glass reactor with the radiation source in the center and with a solution of 2,4-D 10 mg L⁻¹ in deionized water, varying the pH between 3, 7 and 12 and the wavelength of UV radiation. The collected samples were characterized by different analytical methods such as liquid chromatography and total organic carbon. It was found that among the pHs tested, pH 12 presented the best results and among the methods, the process combining UV-C radiation and ozone (UV-C/O₃) presented the best degradation and mineralization values, which was 97% and 30%, respectively. For these conditions, a reduction in degradation and mineralization was also observed when the test was carried out in a real matrix, with 88% degradation and 13% mineralization. The catalyst tests were carried out at reduced flow rates, even so mineralization was increased to 35% and 40% in the process with catalysts, ozone and UV-A and UV-C radiation, respectively. Therefore, processes combined with ozonation and UV-C radiation as well as the combination with catalysts can be an efficient alternative for the degradation of 2,4-D.

Keywords: 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, Degradation, Mineralization, Ozone, UV radiation, Catalyst.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fórmula estrutural do 2,4-D.....	19
Figura 2 - Número de agrotóxicos detectados na água de 2014 a 2017.....	22
Figura 3 - Espectro eletromagnético.....	25
Figura 4 - Estrutura molecular do ozônio em ressonância.....	27
Figura 5- Possíveis reações durante o processo O ₃ /UV.....	31
Figura 6 – (A) rejeito para produção do catalisador e (B) catalisadores prontos para uso.....	35
Figura 7 - (A) Foto da montagem experimental do processo. (B) Esquema da montagem experimental do processo. (C) Foto da montagem experimental do reator com catalisadores.....	37
Figura 8 – Degradação do 2,4-D pela radiação UV-A (A) e UV-C (C) em diferentes pHs. Mineralização do 2,4-D pela radiação UV-A (B) e UV-C (D).....	42
Figura 9 – (A) Degradação do 2,4-D pelo ozônio em diferentes pHs. (B) Mineralização do 2,4-D pelo ozônio em diferentes pHs.....	43
Figura 10 – Degradação do 2,4-D no sistema UV-A/O ₃ (A) e UV-C/O ₃ (C) em diferentes pHs. Mineralização do 2,4-D no sistema UV-A/O ₃ (B) e UV-C/O ₃ (D) em diferentes pHs.....	44
Figura 11 – (A) Degradação do 2,4-D pelos diferentes métodos em pH 12. (B) Mineralização do 2,4-D pelos diferentes métodos em pH 12.....	46
Figura 12 – Perfil do pH durante os diferentes processos de oxidação do 2,4-D.....	46
Figura 13 – (A) Linearização das curvas de degradação da figura 11 (A). (B) linearização das curvas de mineralização da figura 11 (B).....	47
Figura 14 – (A) Comparação da degradação do 2,4-D por O ₃ /UV-C e pH 12 em água deionizada e água da ETA. (B) Comparação da mineralização do 2,4-D por O ₃ /UV-C e pH 12 em água deionizada e água da ETA.....	48
Figura 15 – (A) Degradação do 2,4-D pelos diferentes métodos sem catalisador em vazão de 0,37 L min ⁻¹ e pH 7. (B) Mineralização do 2,4-D pelos diferentes métodos sem catalisador em vazão de 0,37 L min ⁻¹ e pH 7. (C) Degradação do 2,4-D pelos diferentes métodos com catalisador em vazão de 0,37 L min ⁻¹ e pH 7. (D) Mineralização do 2,4-D pelos diferentes métodos com catalisador em vazão de 0,37 L min ⁻¹ e pH 7.....	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Algumas propriedades fisico-químicas do ozônio.....	27
Tabela 2 – Análise química da amostra de rejeito de minério de ferro	34
Tabela 3 – Análise mineralógica da amostra de rejeito de minério de ferro	35
Tabela 4 – Condições experimentais dos ensaios de oxidação sem a presença de catalisador....	36
Tabela 5 – Condições experimentais dos ensaios de oxidação com catalisador.....	36
Tabela 6 – Constante cinética e tempo de meia vida para degradação e mineralização	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Anvisa – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CLAE-DAD - Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por arranjos de diodos

COT – Carbono orgânico total

CPE'S – Contaminantes de preocupação emergente

F - Fotólise

IARC – Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer

LMP – Limite máximo permitido

MAPA – Ministério da Agricultura e Pecuária

O - Ozonização

OPAS – Organização Pan-Americana da Saúde

POA's – Processos Oxidativos Avançados

UV – Radiação ultravioleta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2 Objetivos Específicos.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Contaminantes de preocupação emergente.....	16
3.2 Agrotóxicos.....	16
3.2.1 Ácido 2,4-diclorofenoxiacético.....	19
3.2.2 Contaminação da água.....	21
3.3 Radiação ultravioleta.....	24
3.4 Processos baseados em ozonização	26
3.4.1 Ozonização.....	27
3.5 O ₃ /UV.....	29
3.6 Fe/UV/O ₃	31
3.6.1 Fontes de ferro para o processo catalítico UV, O ₃ e UV/O ₃	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
4.1 Soluções.....	34
4.2 Catalisador.....	34
4.3 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO.....	35
4.3.1 Ensaios sem catalisador.....	35
4.3.2 Ensaios com catalisador.....	36
4.4 SISTEMA EXPERIMENTAL.....	36
4.5 ANÁLISES.....	38

4.5.1 pH.....	38
4.5.2 Carbono orgânico total.....	38
4.5.3 Cromatografia líquida de alta eficiência.....	38
4.5.4 Cálculo da cinética de reação.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1 Ensaio sem catalisador.....	41
5.1.1 Influência do tipo de radiação UV e pH na oxidação do 2,4-D.....	41
5.1.2 Influência do pH na ozonização do 2,4-D.....	43
5.1.3 Influência do pH e da fonte de radiação UV no processo de ozonização do 2,4-D.....	44
5.1.4 Cinética e tempo de meia vida.....	46
5.1.5 Efeito da matriz no processo de UV-C/O ₃	48
5.2 Ensaio com catalisador.....	49
6 CONCLUSÃO.....	52
7 TRABALHOS FUTUROS.....	53
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	54

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental é um dos grandes problemas mundiais da atualidade. Dentre as diferentes formas de poluentes destacam-se os contaminantes de preocupação emergente (CPE) que são compostos que apresentam efeitos ainda incertos, mas com potencial para causar danos significativos aos ecossistemas e a saúde humana. Ainda assim, na maioria das vezes os CPE são despejados no ambiente sem tratamentos específicos, já que os padrões de lançamento desses contaminantes muitas vezes não estão determinados pela legislação nacional ou internacional (KHAN *et al.* 2022). Há uma ampla variedade desses contaminantes, incluindo pesticidas, hormônios, medicamentos, produtos de higiene pessoal, detergentes, entre outros, que adentram no ambiente através da descarga de esgoto doméstico e hospitalar e durante as atividades agrícolas e industriais (SALIMI *et al.* 2017).

No Brasil, em razão do grande consumo, um dos contaminantes mais significativos são os pesticidas, destacando-se o 2,4-D, o segundo herbicida mais comercializado no país, amplamente utilizado na agricultura devido às suas características seletivas em cultivos como: soja, milho, cana-de-açúcar, café, pastagens, trigo e gramados (CARVALHO *et al.* 2020). Grande parte do 2,4-D utilizado acaba entrando no ambiente aquático após a aplicação, através da infiltração no solo atingindo águas subterrâneas ou pode ser carregado pelos ventos, depositando-se sobre a superfície das águas ou mesmo levado pelas chuvas (DUTTA; DATTA; MANDAL, 2012; ISLAM *et al.* 2018)

A detecção desse pesticida também tem sido frequente em estações de tratamento de água e efluentes, indicando que os processos convencionais de tratamento não são eficazes para remoção desse composto (JIN; PELDSZUS, 2012) fato que gera grande preocupação, visto que estudos já demonstraram que a exposição indireta através do consumo da água a longo prazo tem efeitos muitas vezes graves sobre a saúde, como distúrbios endócrinos e surgimento de câncer (FRIEDRICH, 2013; PATTANASUPONG, *et al.* 2004; LOOMIS *et al.* 2015)

Nesse contexto surge como alternativa aos tratamentos convencionais os processos oxidativos avançados (POA's), sendo caracterizados pela geração de radicais hidroxila, que são espécies com elevado poder oxidante e baixa seletividade. Em quantidades suficientes esses radicais apresentam capacidade de mineralizar os componentes orgânicos, possibilitando a aplicação desses processos à oxidação de uma ampla variedade de poluentes (MORAIS, 2005; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Dentre esses processos os baseados em ozônio e radiação UV, bem como suas combinações, tem atraído grande atenção por serem

tecnologias já consolidadas, utilizadas há muito tempo em processos de desinfecção, pela elevada capacidade de oxidação sem utilização de produtos químicos perigosos ou geração de lodos (LU; LI; FENG, 2022; BRIENZA; KATSOYIANNIS, 2017).

Diferentes tipos de catalisadores também têm sido estudados em combinação com esses processos como forma de melhorar a capacidade de degradação e mineralização dos poluentes, dentre eles, os catalisadores a base de ferro ganham destaque. Surge assim a possibilidade de utilização de rejeito de mineração de ferro como matéria-prima para a produção dos catalisadores, visto que esse rejeito, além de apresentar percentuais elevados de óxidos de ferro, tem como destinação tradicional a disposição em grandes barragens, o que também é motivo de preocupação ambiental, pois além da poluição há riscos de vazamentos e rompimentos (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; HAN *et al.* 2022).

Com base nisso, esse trabalho investigou a aplicação da ozonização e fotólise de maneira individual e combinada, na presença ou não de catalisadores produzidos com rejeito de mineração de ferro, a fim de verificar a contribuição de cada processo na oxidação do 2,4-D.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

Investigar os processos de ozonização e radiação UV-A e UV-C de forma individual e combinada, bem como a combinação desses processos com catalisadores de óxido de ferro, provenientes de resíduos de mineração, para degradação e mineralização do 2,4-D.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a influência do tipo de radiação (UV-A e UV-C) na oxidação do 2,4-D;
- Analisar a influência do pH ácido, básico e neutro na oxidação do 2,4-D;
- Comparar o processo em matriz sintética e real;
- Verificar a capacidade de degradação e mineralização do 2,4-D utilizando o catalisador produzido com resíduos de mineração, na aplicação em processos com ozônio e radiação UV em pH neutro.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CONTAMINANTES DE PREOCUPAÇÃO EMERGENTE (CPEs)

Um contaminante de preocupação emergente é um produto químico ou material caracterizado por uma ameaça percebida, potencial ou real ao meio ambiente, ou à saúde humana e geralmente não estão incluídos em monitoramentos de rotina (USA, 2021).

Dentre esses contaminantes podemos citar os produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal, retardadores de chama, agrotóxicos, hormônios, drogas ilícitas, adoçantes artificiais entre outros. A detecção frequente desses compostos em estações de tratamento de águas e efluentes revela que eles são de difícil remoção por meio de técnicas de tratamento convencional (SALIMI *et al.* 2017; RICHARDSON; KIMURA, 2015).

Segundo Farto *et al.* (2021), entre as principais vias de entrada desses contaminantes no ambiente está o lançamento de esgoto bruto, doméstico e hospitalar, efluentes industriais e aplicação de agrotóxicos.

Os riscos aos humanos expostos a esses produtos, embora muitos ainda desconhecidos, incluem: problemas no cérebro, distúrbios hormonais e diferentes tipos de câncer (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

3.2 AGROTÓXICOS

As civilizações sempre buscaram métodos de combater as pragas que atacavam suas plantações, desde rituais religiosos até o desenvolvimento de agrotóxicos (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012). A utilização de pesticidas é até hoje a principal estratégia para evitar pragas agrícolas, garantindo alimento em qualidade e quantidade suficiente para a crescente população mundial (CALDAS; SOUZA, 2000). Algumas das primeiras substâncias utilizadas no combate das pragas foram o enxofre, o cal e sais de arsênio (SANCHES *et al.* 2003).

Foi apenas durante a Segunda Guerra Mundial que os inseticidas orgânicos sintéticos começaram a ser usados em larga escala com a finalidade de proteger os soldados de insetos transmissores de doenças. Assim foram impulsionadas as pesquisas e o desenvolvimentos de novos produtos (BRAIBANTE; ZAPPE, 2012).

A aplicação dos agrotóxicos ganhou força principalmente a partir dos anos 1960 com a chamada “Revolução Verde” e encontrou no Brasil um território favorável para o amplo uso (FROTA; SIQUEIRA, 2021).

No Brasil, de acordo com a Lei Federal N° 7.802 de 11 de julho de 1989 define-se agrotóxicos e afins como:

Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa dos seres vivos considerados nocivos, assim como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, desseccantes, estimuladores e inibidores de crescimento (Brasil, 1989).

O Brasil ocupa desde 2008 o topo da lista de países como o maior consumidor de agrotóxicos do mundo com tendência de crescimento (NUNES *et al.* 2021). De acordo com Grigori (2021), da página de notícias Repórter Brasil, no ano de 2021 foram comercializados mais de 3 mil produtos agrotóxicos no Brasil. Segundo o boletim anual do Ibama (2021), a venda total de produtos foi de 720,87 mil toneladas de ingredientes ativos, representando um aumento de 5,03% em relação a 2020.

Segundo Pignati *et al.* (2017), no ano de 2015 às culturas de soja, milho e cana-de-açúcar consumiam aproximadamente 82% de todo agrotóxico consumido no Brasil. Essa situação coloca em risco boa parte da população que pode ser exposta durante o manuseio dos produtos, pela contaminação do meio ambiente, da água e dos alimentos. Os agrotóxicos impactam a saúde humana produzindo efeitos que variam conforme o princípio ativo, dose absorvida e modo de exposição. Assim, a exposição da população a agrotóxicos constitui um grande problema de saúde pública (BRASIL, 2016).







Segundo Tavella *et al.* (2011), o aumento do consumo desses compostos se deve à expansão das terras cultivadas e ao aumento da utilização do plantio direto, além disso, no atual sistema de produção é comum a desestruturação ecológica do meio ambiente, sendo agravada pela remoção de plantas competitivas, linhagens por seleção, adubação química, irrigação e podas. Como consequência para esse desequilíbrio o controle químico passa a ser fundamental para manter a produção.

No Brasil, a Lei n.º 7.802/89 e o Decreto n.º 4.074/02 instauraram uma estrutura tripartite para regulamentação dos agrotóxicos. O Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA)

avalia a eficiência e necessidade agrônômica, a Anvisa faz a análise toxicológica verificando os impactos sobre a saúde humana e o Ibama avalia os impactos sobre o meio ambiente (BRASIL, 1989, 2002).

Os agrotóxicos são classificados toxicologicamente de acordo com a Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) n.º 294/19 da Anvisa de julho de 2019, representada no Quadro 1.

Quadro 1: Classificação toxicológica dos agrotóxicos segundo a Anvisa

Categoria	Classificação	Cor da faixa
1	Extremamente tóxico	
2	Altamente tóxico	
3	Moderadamente tóxico	
4	Pouco tóxico	
5	Improvável de causar dano agudo	
Não classificado	Não classificado	

Fonte: adaptado de Anvisa (2019)

Para cada categoria há indicação de danos em caso de contato com a boca, pele e nariz (ANVISA, 2019). Os efeitos nocivos dos agrotóxicos para a saúde humana tem sido alvo de diversos estudos que apresentam evidência das substâncias em amostras de sangue, leite materno, alimentos e água consumidos, apontando para possibilidade do surgimento de anomalias congênitas, câncer e doenças mentais relacionadas ao uso dos agroquímicos. O uso excessivo desses produtos tem trazido diversas consequências tanto para o meio ambiente quanto para a saúde das pessoas expostas (SIQUEIRA; KRUSE, 2008).

Vale ressaltar a relação entre os agrotóxicos e o aparecimento de câncer. Confirmou-se que pessoas com contato direto com esses produtos ou que residem próximo a áreas de plantio são significativamente mais propensos ao risco de câncer (PLUTH; ZANINI; BATTISTI, 2019).

De acordo com a OPAS (1997), a exposição aos agrotóxicos pode resultar em três tipos de intoxicação: aguda, subaguda e crônica. Na intoxicação aguda os sintomas surgem rapidamente após a exposição por curto período a produtos altamente tóxicos. A intoxicação subaguda ocorre após exposição moderada ou pequena, e os sintomas têm aparecimento mais lento. Os sintomas são mais subjetivos como dor de cabeça, fraqueza, mal-estar, dor de estômago, entre outros. A intoxicação crônica é caracterizada pelo surgimento dos sinais após

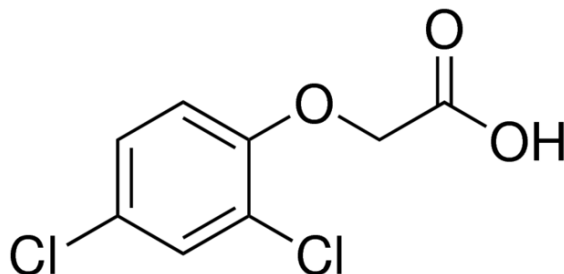
meses ou anos de pequenas exposições a produtos tóxicos, ocasionando danos irreversíveis como paralisias e diversos tipos de câncer.

3.2.1 Ácido 2,4-diclofenoxiacético

O herbicida ácido 2,4-diclofenoxiacético (2,4-D) com fórmula estrutural representada pela Figura 1 começou a ser produzido durante a Segunda Guerra Mundial em 1941 e foi amplamente utilizado durante a guerra do Vietnã (1954-1975). Juntamente com o 2,4,5-triclorofenoxiacético (2,4,5-T) formava o chamado Agente Laranja, utilizado como desfolhante nas florestas vietnamitas pelos militares dos Estados Unidos (CAMPOS *et al.* 2004). Foi o primeiro herbicida seletivo desenvolvido, largamente utilizado na aplicação para controle de plantas infestantes (MACEDO NETO; FROEHNER; MACHADO, 2012).

O 2,4-D possui fórmula bruta $C_8H_6Cl_2O_3$ e massa molecular de $221 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Em condições ambientais pode ser encontrado na forma de flocos, pó, pó cristalino e sólidos solúveis em água. É de cor branca a castanho-claro, pode ser inodoro ou possuir um aroma fenólico (DUTTA; DATTA; MANDAL, 2012). Na literatura encontramos uma faixa de solubilidade. Segundo Vieira *et al.* (1999) a solubilidade é de $45 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, Primel *et al.* (2005), citam uma solubilidade de $0,311 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 25°C e Castro (2010), $0,9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ a 25°C . A solubilidade diminui em pH extremamente ácido devido à formação da espécie não dissociada. O 2,4-D é considerado um ácido orgânico forte ($\text{pK}_a = 2,6$). A 20°C é solúvel em etanol, éter dietílico, tolueno, xileno e heptano (AMARANTE JUNIOR *et al.* 2002).

Figura 1 - Fórmula estrutural do 2,4-D



Fonte: Su, Sivey e Dai (2018)

É um dos herbicidas mais utilizados no mundo, como é muito antigo não há mais patente que rege a fabricação, assim, existe uma grande variedade de produtos baratos de diferentes fabricantes (TU; HURD; RANDALL, 2001).

Atualmente o 2,4-D e outros produtos fenoxiacéticos são usados como ferramenta básica na agricultura. Devido à sua seletividade, baixo custo e nos últimos anos com a adoção do plantio direto tem se tornado quase insubstituível no controle das plantas daninhas (CASTRO, 2010).

É um herbicida considerado seletivo, pois mata as dicotiledôneas (folhas largas) sem afetar as monocotiledôneas (folhas finas) (BATH *et al.* 2015). É indicado em pré e pós-emergência de plantas infestantes nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagem, soja, trigo, entre outros (CARVALHO *et al.* 2020).

As plantas absorvem o 2,4-D e o composto progride pelo floema da planta. Na estrutura do vegetal ele imita o efeito das auxinas que são reguladores de crescimento das plantas (MUNRO *et al.* 1992). Em concentrações herbicidas as auxinas sintéticas induzem defeitos como: curvatura do caule, inibição do crescimento da raiz, diminuição da área foliar entre outros, levando à necrose e morte da planta. Porém, o uso intensivo durante anos do 2,4-D levou ao surgimento de ervas daninhas resistentes (TEIXEIRA; DUQUE; SÁ-CORREIA, 2007).

De acordo com o sistema Agrofit do MAPA atualmente existem no Brasil 41 formulações comerciais onde o 2,4-D é utilizado como ingrediente ativo. O boletim anual do Ibama (2021) informa que o 2,4-D foi o segundo agrotóxico mais comercializado no Brasil com 62165,70 toneladas, ficando atrás apenas do glifosato.

Segundo a Anvisa (2021), o 2,4-D pertence ao grupo químico dos ácidos ariloxialcanóico, a classificação toxicológica é específica para cada produto comercial conforme art. 38 da Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº 294, de 29 de julho de 2019. Anteriormente era classificado como Extremamente Tóxico.

Segundo Friedrich (2013) existem diversos agrotóxicos em uso no Brasil que estão associados à desregulação endócrina, dentre eles pode-se citar o 2,4-D. Os mecanismos de desregulação endócrina envolvem a interferência com a ligação, ação, transporte, liberação, metabolismo, produção ou eliminação de hormônios naturais responsáveis pela regulação das etapas do desenvolvimento. Outro aspecto relevante da desregulação endócrina é a relação com o processo de desenvolvimento de alguns tipos de câncer. De acordo com o estudo desenvolvido

por Costa, Mello e Friedrich (2017) e a revisão feita por Schinasi e Leon (2014) é possível associar ingredientes ativos de agrotóxicos como o 2,4-D com o desenvolvimento de linfomas não-Hodgkin.

Foi relatado no estudo de Li *et al.* (2017) que o 2,4-D causou estresse oxidativo e cardiotoxicidade em embriões de peixe-zebra. Pattanasupong *et al.* (2004) também citam o 2,4-D como um desregulador endócrino para animais, mesmo em baixas concentrações. Ainda segundo Loomis *et al.* (2015) estudos demonstram que o 2,4-D produz estresse oxidativo além de causar imunossupressão com base em estudos *in vivo* e *in vitro*. Coggon *et al.* (2015) mostraram em seu estudo um excesso de mortes por linfoma não-Hodgkin entre homens que trabalharam mais de um ano expostos a herbicidas fenoxi. As exposições ao 2,4-D podem ocorrer durante a fabricação ou aplicação, enquanto a população em geral pode ser exposta por meio de alimentos, água, poeira ou durante a pulverização (LOOMIS *et al.* 2015).

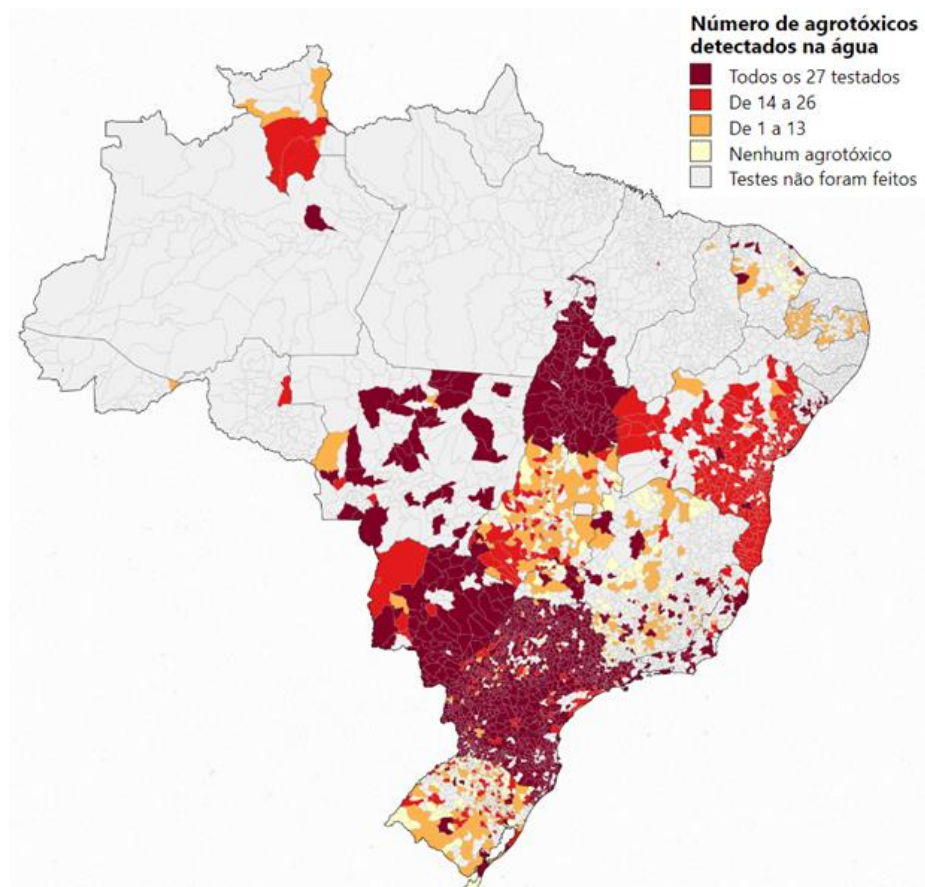
Em junho de 2015, 23 especialistas de 13 países se reuniram na Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) para avaliar a carcinogenicidade de alguns componentes, como o 2,4-D. Ao considerar os dados a agência classificou o 2,4-D como “possivelmente carcinogênico para humanos”.

3.2.2 Contaminação da água

Cerca de 98% dos inseticidas pulverizados e 95% dos herbicidas chegam a um destino além de seus alvos, como ar, água e alimentos. A quantidade de pesticida que migra da aplicação é influenciada pelas propriedades particulares do produto químico como: propensão de se ligar ao solo, pressão de vapor, solubilidade em água e resistência à degradação (DUTTA; DATTA; MANDAL, 2012).

Uma mistura de 27 agrotóxicos foi encontrada na água de 1 em cada 4 municípios, como exibido na Figura 2 Os dados indicam que a contaminação da água está aumentando rapidamente. Em 2014 75% dos testes detectaram agrotóxicos, em 2015 subiu para 84%, 88% em 2016, chegando a 92% em 2017 (POR TRÁS DO ALIMENTO, 2019).

Figura 2 - Número de agrotóxicos detectados na água de 2014 a 2017



Fonte: Por trás do Alimento (2019)

Em todo Brasil, de 31.709 testes feitos houve detecção de 2,4-D em 29.119, sendo que, em apenas 2 testes o limite estava superior ao estabelecido pela legislação brasileira. Mas quando comparado aos limites estabelecidos pela União Europeia 4.270 testes estavam fora dos padrões (POR TRÁS DO ALIMENTO, 2019). De acordo com a portaria Nº 888 de maio de 2021 o Ministério da Saúde estabelece o Limite Máximo Permitido (LMP) do herbicida 2,4-D de $30 \mu\text{g L}^{-1}$ como padrão de potabilidade (BRASIL, 2021), sendo esse valor 300 vezes superior ao estabelecido na União Europeia.

Como exemplo mais próximo podemos citar Porto Alegre - RS, onde de 2014 a 2017 27 agrotóxicos diferentes foram detectados na água de abastecimento, 11 associados a doenças crônicas como distúrbios endócrinos e câncer e outros 16 tipos, dentre eles o 2,4-D, que dos 46 testes realizados foi detectado em 40 (POR TRÁS DO ALIMENTO, 2019).

Segundo o artigo de Aranha e Rocha (2019), também pertencente ao estudo *Por trás do alimento*, realizado pelas organizações Agência Pública, Repórter Brasil e Public Eye, na União Europeia, somando todos os agrotóxicos encontrados, o limite máximo permitido é de 0,5 microgramas em cada litro de água. No Brasil, há apenas limites individuais. Assim, somando todos os limites a mistura na nossa água pode chegar a 1353 $\mu\text{g L}^{-1}$ e mesmo assim continua sendo considerada potável. O valor equivale a 2706 vezes o europeu.

A meia vida do 2,4-D em água é de 10 a 50 dias, podendo ser maior em água pobre em nutrientes. Em ambiente anaeróbio a degradação é lenta, com tempo de meia vida de 312 dias (ORDAZ-GUILLÉN *et al.* 2014; WALTERS, 1999).

A presença do herbicida no ambiente também resulta de efluentes, derramamentos na fabricação e transporte, ou diretamente durante a aplicação. Ele pode entrar na água de superfície por fonte pontual como um equipamento defeituoso, eliminação de resíduos, enchimento e lavagem de tanques, emissões difusas resultantes de lixiviação, deriva de pulverização e escoamento superficial. Por ser uma molécula polar o 2,4-D é bastante móvel em ambiente aquoso, o que pode explicar a sua ampla ocorrência no meio ambiente (ISLAM *et al.* 2018).

A pulverização do 2,4-D frequentemente contamina as águas subterrâneas devido à baixa sorção do solo e alta taxa de lixiviação (NEJATI; DAVARY; SAATI, 2013). O produto também é transportado pelos rios, prejudicando a vegetação e a vida animal exposta (MOUNTASSIF *et al.* 2008).

A lixiviação é um importante fator associado à contaminação do 2,4-D no ambiente. Como um ácido o 2,4-D perde um próton, ele existe como ânion em solos com pH entre 5 e 8. As ligações ao solo são frequentemente fracas e correlacionadas ao aumento do pH do solo. A sorção do 2,4-D aumenta com o aumento da matéria orgânica. No entanto, a lixiviação é afetada por uma série de fatores, como: intensidade da chuva, irrigação e propriedades do solo. Níveis elevados de 2,4-D foram encontrados em águas subterrâneas em áreas de solos rasos sob prática de irrigação (ISLAM *et al.* 2018).

Os solos podem ter maior ou menor capacidade de adsorção conforme suas características. Considerando a adsorção, esses produtos podem ficar retidos no solo e serem liberados em diferentes períodos. (MATIAS *et al.* 2021). O carreamento superficial favorece a contaminação das águas superficiais, com os agrotóxicos sendo levados adsorvidos às partículas do solo ou em solução na água de escoamento. Além disso, também pode ocorrer o

transporte para a atmosfera e posterior deriva ou deposição através das precipitações, levando à contaminação das águas (SPADOTTO *et al.* 2021).

No ambiente aquoso é frequentemente encontrado como ânion livre. A degradação do ânion parece ser resultado de ação microbiana e fotodegradação. Na água a biodegradação depende do nível de nutrientes presentes, temperatura, disponibilidade de oxigênio e se a água já foi contaminada anteriormente com outros fenoxiacéticos (JOTE, 2019).

Águas quentes e ricas em nutrientes facilitam a degradação, porém as águas superficiais geralmente são frias e não possuem nutrientes nas concentrações necessárias. Em superfície a fotodecomposição não deve ser significativa devido à radiação ultravioleta solar ser fraca e a matéria suspensa reduzir seu efeito. Espera-se que a meia-vida do agrotóxico aumente com a profundidade devido à redução de penetração da luz (GHASSEMI *et al.* 1981).

Stackelberg *et al.* (2004), Stackelberg *et al.* (2007) e Jin e Peldszus (2012) já mostraram que os métodos convencionais de tratamento de água como: coagulação, decantação, filtração e cloração não são eficazes na remoção de CPE, dentre eles uma grande variedade de pesticidas inclusive pesticidas polares da classe dos ácidos fenoxiacéticos da qual o 2,4-D faz parte.

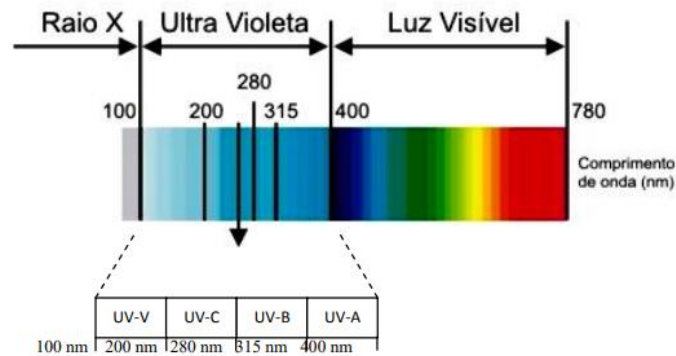
Para degradação de agrotóxicos e outros contaminantes emergentes vêm crescendo estudos para aplicação dos processos oxidativos e oxidativos avançados, dentre eles os processos envolvendo radiação UV, ozônio e catalisadores, principalmente por apresentarem bons resultados e em alguns casos facilidade de implementação e operação (MACHADO, 2004).

3.3 Radiação Ultravioleta

A radiação eletromagnética é classificada por meio da frequência das ondas, sendo assim, o espectro vai desde raios gama até as ondas de rádio. Em 1801 Johann Ritter observou que os raios de sol além do espectro visível eram eficazes em escurecer haletos de prata, chegando à conclusão que existia uma luz invisível que chamou de raios desoxidantes, e no final do século XIX o nome ultravioleta foi adotado (BALL, 2007).

A radiação ultravioleta é classificada conforme representado na Figura 3 pelo seu comprimento de onda em UV-A, UV-B, UV-C e UV-V. Sendo UV-V uma faixa de energia que é fortemente absorvida pelo ar, logo sua observação só é possível no vácuo ou em algum gás que não a absorva (FARIA, 2011).

Figura 3 - Espectro eletromagnético.



Fonte: Faria (2011)

Processos baseados em radiação UV podem ser aplicados no tratamento de efluentes e de água sem adição de reagentes químicos. Os fótons, a depender do comprimento de onda, possuem capacidade de provocar a ruptura das ligações das moléculas orgânicas (LITTER, 2005; BURROWS *et al.* 2002). Segundo Xiao *et al.* (2022) essa incidência direta de radiação leva a molécula de um estado fundamental ao excitado, esse estado pode entre outros processos provocar homólise, heterólise e fotoionização. Na maioria dos casos a homólise produz radicais em um mecanismo de fotólise indireta como mostrado na Equação 1 (LITTER, 2005).



Ainda de acordo com Litter (2005), esses radicais podem atuar degradando os compostos. Com oxigênio, reações de produção do radical superóxido também são possíveis como mostrado na Equação 2, que embora seja um oxidante mais fraco pode degradar compostos aromáticos substituídos com altas absorções na faixa UV.



Dentre as diferentes possibilidades de fontes de radiação, as lâmpadas de vapor de mercúrio são muito utilizadas devido ao baixo custo, boa eficiência energética e boa proporção de radiação emitida como UV (DA SILVA *et al.* 2015). O desenvolvimento de outras fontes de radiação UV como as fluorescentes e LED que oferecem uma variedade de comprimentos de onda, proporcionaram um aumento da aplicação de sistemas UV em estações de tratamento de

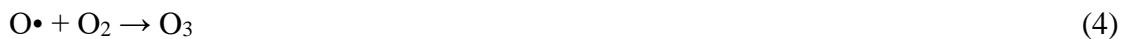
água e efluentes, no entanto, sua aplicação tem sido restrita a processos de desinfecção (SONG; MOHSENI; TAGHIPOUR, 2016; DA SILVA, 2013).

Stangroom, Macleod e Lester (1998) e Bertoldi (2017) citam em seus trabalhos a baixa eficiência do processo de fotólise quando comparada a outros processos oxidativos e o fato da degradação ocorrer apenas em compostos que absorvem radiação na faixa UV.

3.4 Processos baseados em ozonização

O ozônio (O_3) é criado de forma natural pelas descargas elétricas de raios. Foi descoberto em 1839 por Christian Friedrich Schonbein, posteriormente em 1845 Christian também descobriu suas propriedades oxidantes. Em 1886 descobriu-se que o O_3 poderia ser utilizado para esterilizar a água, e na virada do século XIX foram instaladas as primeiras unidades de O_3 em estações de tratamento de água, já em 1940 eram cerca de 119 instalações (RUBIN, 2001; GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010).

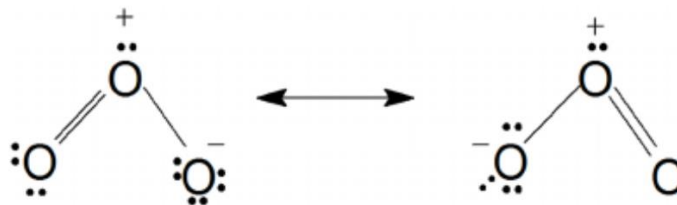
Dentre os métodos para geração do O_3 têm-se a obtenção por eletrólise, por radiação ultravioleta e a mais comum que é o método da descarga de corona, onde uma diferença de potencial de aproximadamente 10 kV é capaz de romper a rigidez dielétrica do oxigênio entre os eletrodos. Os elétrons livres atingem altas velocidades quebrando as moléculas de oxigênio que se reagrupam formando o O_3 conforme as Equações 3 e 4 (CAMBOIM; NASCIMENTO; CAVALCANTI, 2019; ALMEIDA *et al.* 2004).



O O_3 com fórmula estrutural representada pela Figura 4 e algumas propriedades apresentadas pela Tabela 1 é um gás incolor em baixas concentrações, solúvel em água, e possui odor característico, o que permite ser detectado mesmo em concentrações muito baixas. É bastante instável em águas naturais, sendo sua decomposição caracterizada por uma rápida redução da concentração de O_3 , obedecendo uma cinética de primeira ordem. Dependendo do meio em que se encontra, o O_3 tem meia vida de segundos ou até horas. Já em fase gasosa é mais estável, com tempo de meia vida na ordem de 12h. É altamente reativo e possui um forte

poder oxidante ($E^{\circ}_{\text{red}} = +2,07 \text{ eV}$), sendo assim, devido às suas propriedades é considerado tóxico para os seres humanos (OLIVEIRA *et al.* 2020; DEL VECCHIO, 2019).

Figura 4 - Estrutura molecular do O₃ em ressonância.



Fonte: DAS. (2018)

Tabela 1 - Algumas propriedades físico-químicas do O₃

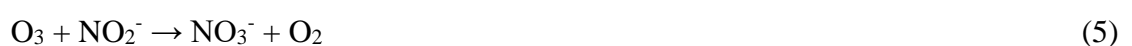
Propriedades físico – químicas	
Massa molar	48 g/mol
Ponto de ebulição	-112 °C
Ponto de fusão	-192 °C
Solubilidade em água a 0°C	20 g/m ³
Solubilidade em água a 30°C	1,5 g/m ³

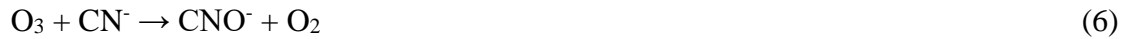
Fonte: adaptada de SILVA *et al.* (2011)

3.4.1 Ozonização

O O₃ tem sido um dos principais objetos de estudos para tratamento de águas e efluentes devido às suas características oxidantes, ele pode atuar na degradação de compostos por meio do mecanismo direto e indireto.

Na oxidação direta o O₃ pode reagir com outras moléculas por meio da adição eletrofílica ou cicloadição. O ataque pode ocorrer em átomos com carga negativa ou a ligações duplas, ou triplas carbono-carbono, carbono-nitrogênio e nitrogênio-nitrogênio (MORAIS, 2005). Alguns exemplos de reações diretas com o O₃ são representadas pelas Equações 5 e 6:





A oxidação de compostos orgânicos de forma direta pelo O_3 é seletiva e geralmente lenta quando comparada ao mecanismo indireto. Compostos aromáticos com grupos desativantes como cloro sofrem oxidação mais lentamente que compostos aromáticos com grupos substituintes ativantes. Além disso, a reação direta não costuma promover a oxidação completa dos compostos orgânicos até CO_2 e H_2O , sendo aldeídos, cetonas, álcoois e ácidos carboxílicos os subprodutos mais comuns (MAHMOUD; FREIRE, 2006).

Compostos alifáticos são resistentes à oxidação direta por O_3 , assim para uma melhor eficácia é recomendado a adequação do meio para proporcionar a reação indireta (GLAZE; KANG; DOUGLAS, 1987).

De forma indireta o O_3 pode reagir através da formação de espécies radicalares. O principal radical formado é o radical hidroxila ($\text{HO}\cdot$) com capacidade de reagir com compostos orgânicos 10^6 a 10^{12} vezes mais rápido que o O_3 (MORAIS, 2005; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014). Além disso, o $\text{HO}\cdot$ inicia reações em cadeia capazes de degradar moléculas complexas devido ao elevado potencial de oxidação ($E^\circ_{\text{red}} = +2,8$) sendo superior ao do ozônio ($E^\circ_{\text{red}} = +2,07$), permitindo uma reação mais energética (DEL VECCHIO, 2019).

De acordo com Ferreira (2013) e Wang e Chen (2020) a via de reação do O_3 (direta ou indireta) quando não há presença de catalisador é determinada pelo pH, que tem influência direta na geração de $\text{OH}\cdot$. Quando o caráter é ácido ($\text{pH} < 4$) o O_3 tende a reagir de forma direta. Quando o meio se encontra a um pH intermediário entre 4 e 9 o O_3 consegue reagir por ambas as vias. Em pH superior a 9 o O_3 tende a reagir pela via indireta, pois a abundância de íons hidroxila decompõem o O_3 em $\text{OH}\cdot$.

Tomiyasu, Fukutomi e Gordon (1985) e Umar *et al.* (2013) trazem as etapas da decomposição do O_3 : i) iniciação: ocorre quando os íons hidroxila reagem com o O_3 formando o íon hidroperóxido (HO_2^- , Equação 7), que reage com o O_3 formando o radical peridroxil conforme a Equação 8.





ii) propagação: ocorre a decomposição do O_3 formando o ânion ozonóide ($\text{O}_3^{\bullet-}$) que se decompõe em HO_3^{\bullet} que é convertido em HO^{\bullet} . O radical ainda pode reagir com o O_3 para formar HO_4^{\bullet} que é decomposto em HO_2^{\bullet} . Essas reações são representadas nas Equações 9 a 14.



iii) terminação: nessa etapa é onde pode ocorrer qualquer recombinação de HO^{\bullet} , HO_2^{\bullet} e O_2 .

Desta forma, dá para se considerar a forma indireta mais versátil para aplicação. Manter o meio em pH elevado, adicionar peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e incidir radiação UV são formas de aumentar a probabilidade de ocorrência de reações indiretas, pois isso aumenta a formação de HO^{\bullet} no sistema (WU; WU; MA; CHANG, 2004). Mas segundo Almeida *et al.* (2004), cada espécie oxidante tem seu grau de importância. Enquanto a desinfecção ocorre predominantemente por O_3 molecular, processos de oxidação podem ocorrer tanto por O_3 molecular quanto por HO^{\bullet} .

Chu e Ma (2000) citam como algumas das vantagens da ozonização:

- Não há geração de lodo químico.
- Tem um bom potencial de redução de carga orgânica.
- Não requer grande espaço para instalação.
- Não há utilização de produtos químicos perigosos.
- É de fácil operação.

- O O₃ residual pode ser facilmente decomposto em oxigênio e água.

3.5 O₃/UV

O O₃ pode ser combinado com radiação UV para aumentar o seu potencial de degradação de compostos orgânicos. Segundo Lu, Li e Feng (2022), o processo O₃/UV foi desenvolvido na década de 1970 por pesquisadores americanos para tratar cianeto, tendo se mostrado muito eficaz para esse propósito.

É considerado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos como o processo oxidativo avançado com maior potencial de desenvolvimento, pois consegue degradar compostos orgânicos que não seria possível apenas por O₃ ou radiação UV (LU; LI; FENG, 2022).

O sistema O₃/UV está baseado na fotólise do O₃ pela radiação UV. O O₃ se decompõe de forma rápida em oxigênio e espécies radicalares (oxigênio singlete O(¹D)) conforme a Equação 15. Esses radicais como são muito reativos reagem com a água formando H₂O₂ de acordo com a Equação 16. Assim a radiação UV provoca fotólise do H₂O₂ gerando os HO•, reação representada pela Equação 17 (NASCIMENTO *et al.* 2017; DOMÈNECH; JARDIM; LITTER, 2004; MUNTER, 2001).



A reação do O₃ com o H₂O₂ também deve ser levada em consideração, onde primeiramente ocorre a dissociação do H₂O₂ em HO₂⁻ conforme a Equação 18 que posteriormente reage com o O₃ conforme a equação 19 (IRMAK; ERBATUR; AKGERMAN, 2005)



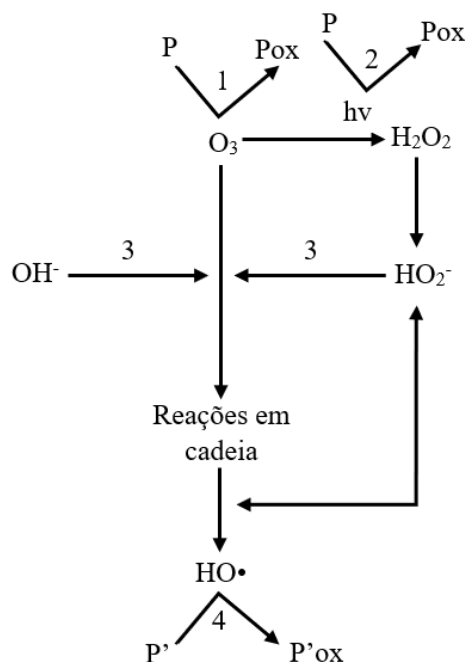
O radical hidroperoxíla (HO_2^\bullet) que é um oxidante fraco e o radical ânion ozonóide ($\text{O}_3^{\cdot-}$) entram nas reações do mecanismo indireto para produzir HO^\bullet (GOTTSCHALK; LIBRA; SAUPE, 2010; SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018).

A reação de fotólise direta também pode ocorrer desde que o composto absorva energia no comprimento de onda que for irradiado, mas a principal fonte oxidante é a decomposição do H_2O_2 pela radiação UV (FRANGOS *et al.* 2016).

Dentre as vantagens do processo O_3/UV podemos citar a eficácia maior que o O_3 ou UV de maneira individual, também o alto poder desinfectante. Dentre as desvantagens pode-se citar o consumo maior de energia, e a influência da turbidez que pode reduzir a penetração da luz UV reduzindo a capacidade de reação (BRIENZA; KATSOYIANNIS, 2017).

A Figura 5 representa as possíveis reações que podem ocorrer durante o processo O_3/UV sendo que P representa o poluente orgânico a ser degradado e P_{OX} e P'_{OX} representam os diferentes produtos da degradação. Além disso, os números de 1 a 4 representam as seguintes reações: 1 é a reação direta com o O_3 , 2 é a reação de fotólise direta, 3 são as diferentes reações de formação do HO^\bullet e 4 as reações indiretas com os HO^\bullet .

Figura 5- Possíveis reações durante o processo O_3/UV



Fonte: adaptado de Del Vecchio (2019)

3.6 Fe/UV/O₃

Para o sistema Fe²⁺/UV/O₃ pode-se considerar algumas reações diferentes. Primeiramente o Fe²⁺ catalisa a decomposição do O₃, gerando o intermediário (FeO)²⁺ conforme a Equação 20 (BRILLAS; CALPE; CABOT, 2003). Essa espécie pode evoluir para HO• através da Equação 21. A constante de velocidade da reação 21 é de segunda ordem, logo ela pode ser mais rápida a depender da concentração do reagente, limitando a geração do HO• a concentrações mais elevadas de Fe²⁺ (PIERA *et al.* 2000).



A taxa da reação 21 aumenta com o aumento da concentração de Fe²⁺ e tende à saturação. Em concentrações mais altas de Fe²⁺ a velocidade diminui, pois os oxidantes HO• ou o (FeO)²⁺ são removidos pelo Fe²⁺ através das reações sequestrantes 22 e 23 (PILLAI; KWON; MOON, 2009).



A degradação de alguns componentes orgânicos ainda pode ser acelerada pela ozonização catalisada por Fe²⁺ sob irradiação UV. Isso devido a algumas reações que podem ocorrer de forma paralela como: fotorredução de Fe³⁺ para Fe²⁺ com formação de HO• segundo a Equação 24, e oxidação de Fe²⁺ por H₂O₂ gerado pela Equação 16 produzindo HO• de acordo com a Equação 25. Além disso, a regeneração do Fe²⁺ pela reação 24 favorece a reação 20 e consequentemente aumenta a produção de HO• pela reação 21. O Fe³⁺ resultante da reação de Fenton pode ser novamente fotorreduzido pela reação 24 (LOEGAGER *et al.* 1992; PIERA *et al.* 2000; PILLAI; KWON; MOON, 2009; BRILLAS; CALPE; CABOT, 2003; REKHATE; SRIVASTAVA, 2020; LEGUBE; LEITNER, 1999; BRILLAS *et al.* 2004; MESSIAS *et al.* 2015).





3.6.1 Fontes de ferro para o processo catalítico UV, O₃ e UV/O₃

Catalisadores de diferentes composições tem sido largamente utilizados em processos industriais. Porém os materiais de ferro têm se mostrado eficientes e muitas vezes de custo reduzido. Diferentes óxidos de ferro como magnetita, hematita, goethita ou ferridrita tem sido usado na substituição ao Fe²⁺. A utilização desses óxidos tem permitido uma redução de custos e operação em pH próximo da neutralidade (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

Com o rápido crescimento da economia a demanda por produtos minerais aumenta, resultando em uma grande quantidade de rejeitos. O minério de ferro é um desses, onde a forma que apresenta menor custo de fazer a separação desse minério de outros materiais sem valor comercial é utilizando água, o que acaba gerando grande quantidade de lama, composta por minérios mais pobres, areia e muita água e a principal forma de disposição dessa lama é depositar em barragens, que são uma ameaça ao ambiente do entorno (HAN *et al.* 2022).

Tem surgido novas tecnologias para redução do volume gerado ou reaproveitamento do rejeito de mineração de ferro. Uma aplicação promissora é a utilização como catalisadores para o tratamento de águas e efluentes, uma vez que os altos teores de óxidos de ferro são eficientes para reações de degradação de poluentes (AUGUSTO *et al.* 2018).

Os estoques de rejeito além de ocuparem uma grande área e poluírem o meio ambiente podem fluir levando a deterioração do ambiente, ou até mesmo grandes desastres como rompimento de uma barragem de rejeitos (ZHENG *et al.* 2016).

Nos últimos anos dois grandes acidentes envolvendo barragens de rejeitos ocorreram no Brasil que causaram grandes impactos sociais, ambientais e econômicos para o país (PRATES *et al.* 2020).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Soluções

Para preparo das soluções sintéticas inicialmente pesou-se 0,0515 g do reagente ácido 2,4-diclorofenoxiacético com pureza de 97% adquirido na Sigma-Aldrich. Essa massa foi diluída com água deionizada em um balão volumétrico de 500 mL, formando uma solução mãe de concentração igual a 100 mg L⁻¹. A partir dessa solução foram retiradas alíquotas de 100 mL, sendo diluídas em balão volumétrico de 1 L para obter a solução de trabalho com concentração final de 10 mg L⁻¹.

Para preparo das soluções em matriz real foram utilizados os mesmos procedimentos, porém a água foi coletada após a etapa de filtração na Estação de Tratamento de Água (ETA) Moinhos de Vento do município de Porto Alegre.

4.2 Catalisador

O rejeito e os catalisadores produzidos são apresentados na Figura 6 (A) e (B). Segundo Araujo *et al.* (2022) o rejeito para produção dos catalisadores foi obtido da Mina de Brucutu da Vale S.A em São Gonçalo do Rio Abaixo – MG, a amostra foi espessada e seca e posteriormente caracterizada pelo Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

A composição química (Tabela 2) foi analisada por fluorescência de raios-X (XRF) usando o Thermo Fisher Scientific Niton XL3t).

A composição mineralógica (Tabela 3) foi determinada por difração de raios X empregando um difratômetro de pó Bruker D8 Advance com radiação Co-K α de comprimento de onda 1,789 Å.

Tabela 2 – Análise química da amostra de rejeito de minério de ferro.

Fe	P	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	PPC
41,2%	0,17%	0,43%	24,3%	6,8%	0,25%	0,01%	0,14%	7,7%

Fonte: Araujo *et al.* (2022)

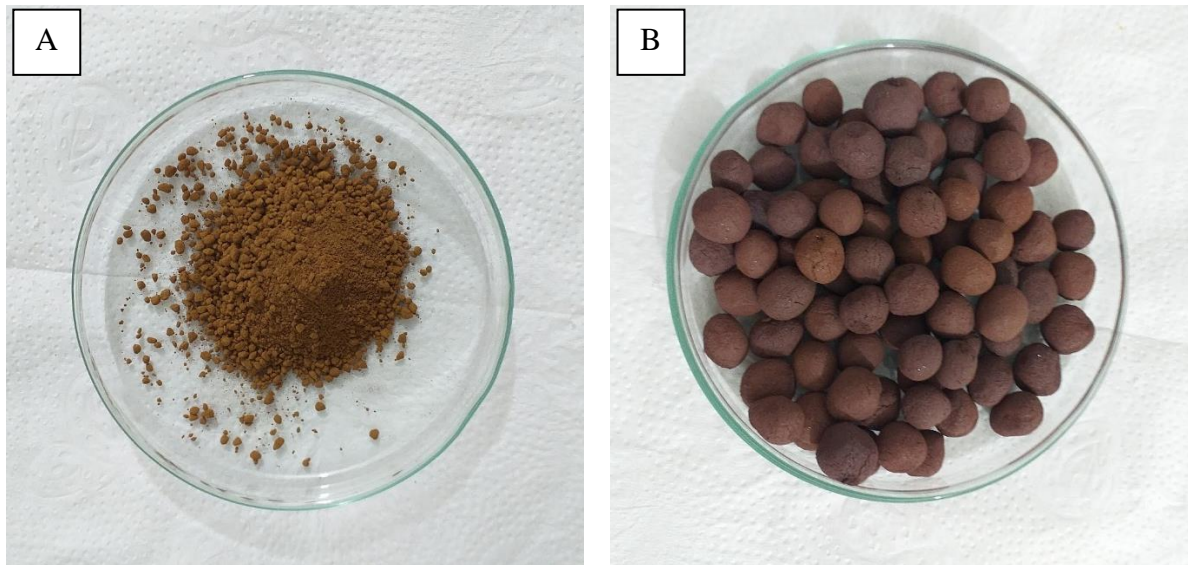
O teor de perda por calcinação (PPC) indica a presença de minerais hidratados como a goethita e caulinita.

Tabela 3 – Análise mineralógica da amostra de rejeito de minério de ferro.

Hematita	Goethita	Caulinita	Quartzo
37%	27%	19%	17%

Fonte: Araujo *et al.* (2022)

Figura 6 – (A) rejeito para produção do catalisador e (B) catalisadores prontos para uso



Fonte: Autor (2022)

Para produção dos catalisadores o rejeito da Figura 6 (A) foi umedecido com água deionizada e misturado até adquirir a consistência que possibilitasse a modelagem manual das esferas, a seguir elas foram sinterizadas na mufla (Quimis 318 A 21) em atmosfera de ar e presença de oxigênio até atingir a temperatura de 1100 °C, permanecendo assim por 10 min. Posteriormente a mufla foi desligada e o resfriamento ocorreu até a temperatura ambiente.

4.3 ENSAIOS DE OXIDAÇÃO

4.3.1 Ensaios sem catalisador

Os ensaios de fotólise direta (UV), ozonização (O₃) e foto-ozonização (UV/O₃) foram realizados em duplicata e os parâmetros otimizados foram: pH e tipo de radiação UV conforme apresentado na Tabela 4. Para os ensaios com pH 3, 7 e 12 o ajuste foi feito com a adição antes e durante o ensaio de soluções de hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ ou ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹.

¹. Para os testes em pH 4,25 não foram feitos ajustes, sendo esse o pH natural da solução de 2,4-D na concentração de 10 mg L⁻¹.

Tabela 4 – Condições experimentais dos ensaios de oxidação sem a presença de catalisador

Ensaio	Lâmpada	pH	Vazão (L min ⁻¹)	Tempo (min)
UV	UV-A, UV-C	4,25, 12, 7, 3	0,75	Inicial, 5, 10, 20, 30, 40, 60
O ₃	-	4,25, 12, 7, 3	0,75	Inicial, 5, 10, 20, 30, 40, 60
UV/O ₃	UV-A, UV-C	4,25, 12, 7, 3	0,75	Inicial, 5, 10, 20, 30, 40, 60

Fonte: Autor (2023)

A condição experimental que apresentou os melhores resultados na mineralização do 2,4-D foi aplicada na solução preparada com água da ETA a fim de verificar a influência da matriz real no processo de degradação e mineralização do 2,4-D.

4.3.2 Ensaios com catalisador

Os ensaios com catalisador de rejeito de mineração de ferro (RMF) foram realizados na ausência e presença de radiação UV (RMF/UV), bem como, presença ou ausência de ozônio (RMF/O₃), sendo realizados em duplicata e com parâmetros conforme definido na Tabela 5. Após cada ensaio foram trocados os catalisadores.

Nesses ensaios, a vazão da solução sintética teve de ser diminuída devido a problemas de erosão causados no catalisador. Para efeito de comparação, também foram repetidos os ensaios da Tabela 4 em pH 7, porém utilizando a vazão de 0,37 L min⁻¹.

Tabela 5 – Condições experimentais dos ensaios de oxidação com catalisador

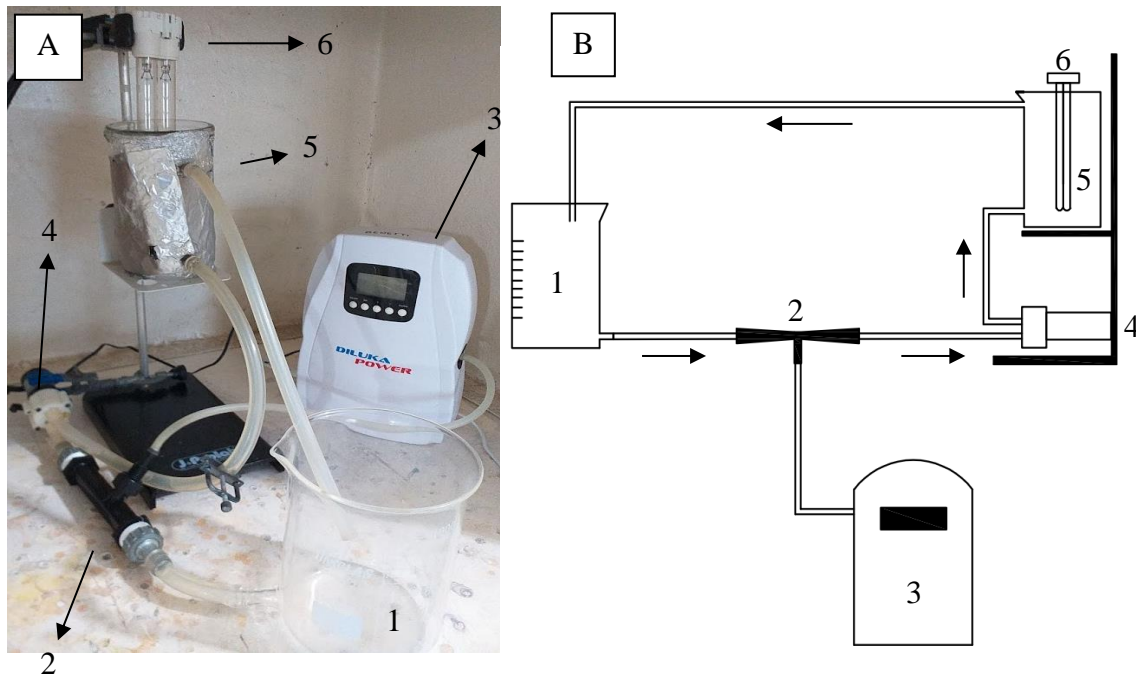
Ensaio	Lâmpada	pH	Vazão (L min ⁻¹)	Tempo (min)
RMF	-	7	0,37	Inicial, 5, 10, 20, 30, 40, 60
RMF/UV	UV-C, UV-A	7	0,37	Inicial, 5, 10, 20, 30, 40, 60
RMF/O ₃	-	7	0,37	Inicial, 5, 10, 20, 30, 40, 60
RMF/UV/O ₃	UV-C, UV-A	7	0,37	Inicial, 5, 10, 20, 30, 40, 60

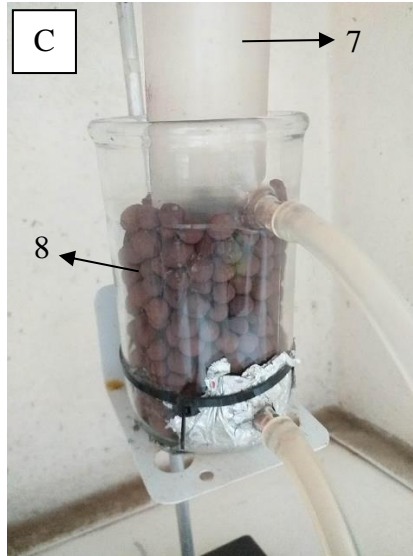
Fonte: Autor (2023)

4.4 SISTEMA EXPERIMENTAL

O sistema experimental está representado pela Figura 7 (A) e (B). O reator e o reservatório utilizado no processo são de vidro borossilicato, cilíndrico, com capacidade de 0,5 L e 1 L, respectivamente. O volume de 1 L da solução de trabalho foi adicionada no reservatório não irradiado que alimenta o reator, para fazer a alimentação da solução foi utilizada uma bomba de diafragma com potência de 12 V. O O₃ foi produzido por um gerador de O₃ da marca Diluka Power com vazão de 500 mg h⁻¹, sendo injetado no sistema por meio de um tubo Venturi de polipropileno. Como fonte de radiação UV, foram utilizadas lâmpadas Philips TUV PL-L para radiação UV-C e OSRAM DULUX L BLUE para UV-A, ambas com potência de 18 W e colocadas no centro do reator. Para os ensaios com catalisador foi utilizado o mesmo sistema da Figura 7 (A), porém com algumas modificações com a inserção de um tubo de quartzo no centro do reator e 170g de catalisadores entre as paredes do reator e o tubo de quartzo para facilitar a exposição dos catalisadores a radiação UV conforme pode ser verificado na Figura 7 (C).

Figura 7 - (A) Foto da montagem experimental do processo. (B) Esquema da montagem experimental do processo. (C) Foto da montagem experimental do reator com catalisadores





Fonte: Autor (2022)

Onde: 1 é o reservatório, 2 o tubo Venturi, 3 o gerador de ozônio, 4 a bomba, 5 o reator, 6 a lâmpada UV, 7 o tubo de quartzo e 8 os catalisadores

4.5 ANÁLISES

As amostras coletadas antes, durante e após os ensaios foram analisadas por cromatografia líquida de alta eficiência com detector por arranjo de diodos (CLAE-DAD), pH e carbono orgânico total (COT).

4.5.1 pH

O pH foi determinado pelo método potenciométrico utilizando o pHmetro WA-2015 Lutron, previamente calibrado com soluções tampão de pH 4,0 e 10,0.

4.5.2 Carbono Orgânico Total (COT)

As análises de COT, para verificar as mineralizações, foram realizadas por meio do método do carbono orgânico não purgável (CONP) em equipamento TOC-L CPH Shimadzu, equipado com injetor automático de amostras. As análises foram realizadas por oxidação catalítica térmica a 680 °C e atmosfera de oxigênio.

4.5.3 Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

As análises de CLAE, para cálculo de degradação, foram realizadas utilizando equipamento Shimadzu LC20A com detector de arranjo de diodos (DAD) SPD-20AV e amostrador automático SIL-20A. O cromatógrafo foi equipado com coluna Shim-pack XR-ODS C18 (3,0 mm ID × 50 mm, Shimadzu). Como fase móvel A utilizou-se tampão fosfato 0,025 M (pH 2,5) e como fase móvel B, acetonitrila. As análises foram realizadas em modo isocrático, com 40% de fase móvel A e 60% de B a uma vazão de 1,2 mL min⁻¹. Foram injetados 20 µL da amostra e o DAD foi ajustado em $\lambda = 230$ nm. Nestas condições o tempo de retenção do 2,4-D foi de 5,1 min.

4.5.4 Cálculo da cinética de reação

Com a determinação da concentração do 2,4-D com o passar do tempo é possível estabelecer a cinética das reações. Os estudos de Kundu, Pal e Dikshit (2005) e Imoberdorf e Mohseni (2012) mostram que a degradação do 2,4-D induzida por radiação UV segue uma cinética de ordem zero. Neste caso se tem a equação 26 (FLOWERS *et al.* 2019).

$$\frac{c}{c_0} = k'^0 \cdot t \quad (26)$$

Onde: C_0 é a concentração da amostra inicial (mg L⁻¹); C é a concentração da amostra final em (mg L⁻¹); k'^0 é a constante cinética de ordem zero (min⁻¹) e t é o tempo de tratamento (min).

Giri *et al.* (2007) descreveram a degradação do 2,4-D por sistema O₃ e O₃/UV como sendo uma reação de primeira ordem. Neste caso se tem a equação 27 (FLOWERS *et al.* 2019).

$$\ln \frac{c}{c_0} = k'^1 \cdot t \quad (27)$$

Onde: k'^1 é a constante cinética de primeira ordem (min⁻¹).

Em estudos de cinética usualmente utiliza-se o cálculo da meia-vida. A meia-vida de uma reação é definida como o tempo necessário para a concentração do reagente cair à metade do valor original (LEVENSPIEL, 2011). Para cálculo do tempo de meia vida das reações de ordem zero e primeira utilizaram-se as Equações 28 e 29 respectivamente. A meia vida de uma reação de ordem zero diminui à medida que a concentração diminui, por outro lado, a meia-vida de uma reação de primeira ordem será constante, independente da concentração (FLOWERS *et al.* 2019).

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{C_0}{2k'^0} \quad (28)$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k'^1} \quad (29)$$

Onde: $t_{\frac{1}{2}}$ é o tempo de meia vida (min)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio sem catalisador

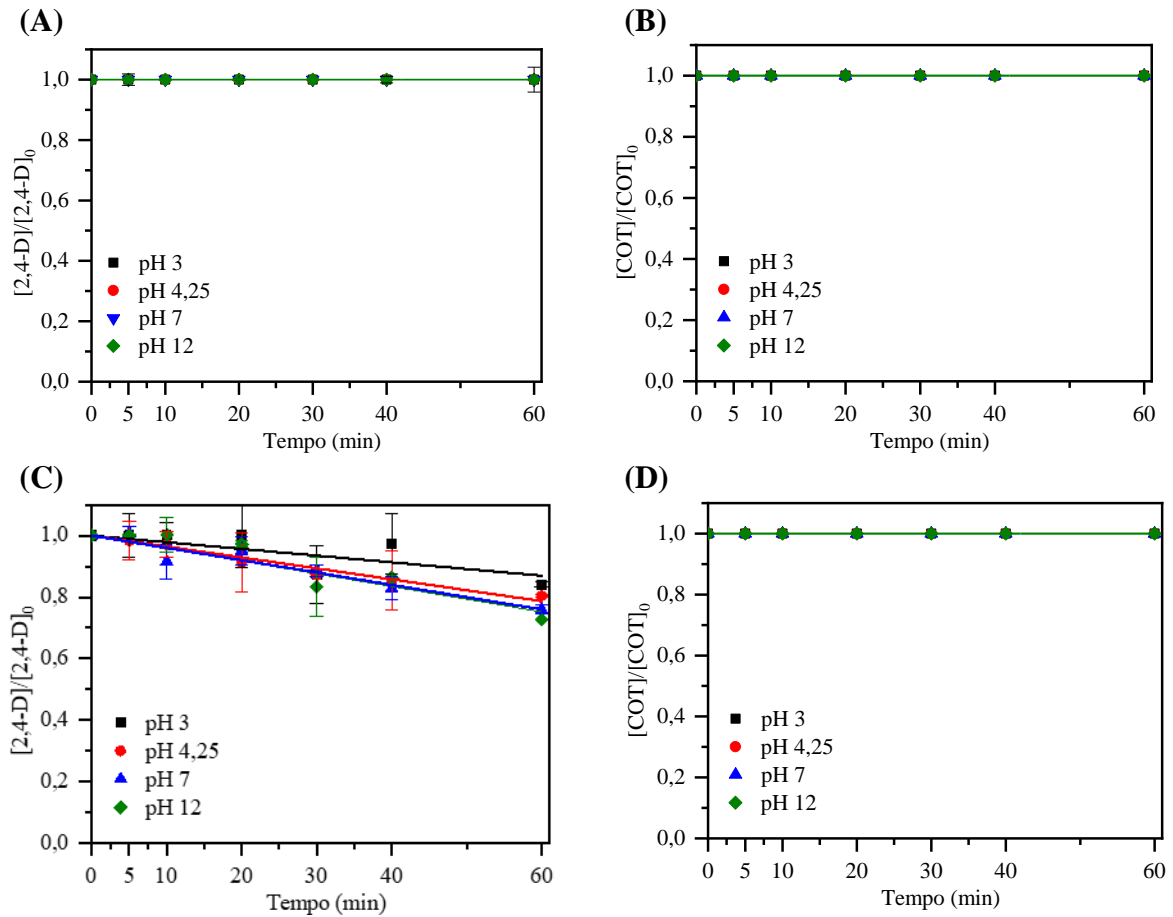
Nesta primeira etapa serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de fotólise, ozonização e foto-ozonização sem a presença dos catalisadores, avaliando a influência do tipo de radiação (UV-A e UV-C) e pH na capacidade de degradação e mineralização do 2,4-D.

5.1.1 Influência do tipo de radiação UV e pH na oxidação do 2,4-D

A influência do tipo de radiação UV e pH na degradação e mineralização do 2,4-D foi investigada e os resultados estão apresentados na Figura 8. Percebe-se na Figura 8 (A) e (B) que não houve degradação e nem mineralização do 2,4-D quando exposto a radiação UV-A, independentemente do pH, mostrando que a energia da lâmpada, bem como os comprimentos de onda de emissão no espectro UV-A não são suficientes para promover a quebra das ligações na estrutura do 2,4-D. Resultado semelhante foi obtido por Brillas, Calpe e Cabot, (2003), que citam que o 2,4-D não é fotolisado por luz UV-A.

Carvalho *et al.* (2021), em seu trabalho também não observaram a degradação por fotólise na faixa UV-A, visto que os grupos funcionais do 2,4-D absorvem luz de forma mais intensa em comprimento de onda próximo a 210, 229 e 280 nm, valores que não abrangem o espectro UV-A.

Figura 8 – Degradação do 2,4-D pela radiação UV-A (A) e UV-C (C) em diferentes pHs. Mineralização do 2,4-D pela radiação UV-A (B) e UV-C (D)



Fonte: Autor (2023)

Na Figura 8 (C) observa-se que houve degradação do 2,4-D quando exposto à radiação UV-C, diferentemente de quando se utilizou a UV-A. Gorito *et al.* (2021), também citam em seu trabalho que as lâmpadas UV-C são mais capazes de promover a fotólise de compostos orgânicos do que as lâmpadas que emitem radiação no espectro UV-A e UV-B. Também se nota que há influência do pH na degradação, com melhores resultados em pHs mais elevados. Segundo Adak *et al.* (2019) a absorção molecular do 2,4-D é menor em pH ácido, indicando que a forma protonada predominante em pH inferior a 2,81 absorve menos energia. Acima de 2,81 a absorção aumenta, se estabilizando em pH superior a 5 indicando que o 2,4-D não sofre mais desprotonação, podendo essa ser a razão pelo qual a degradação em pH 7 e 12 é muito semelhante.

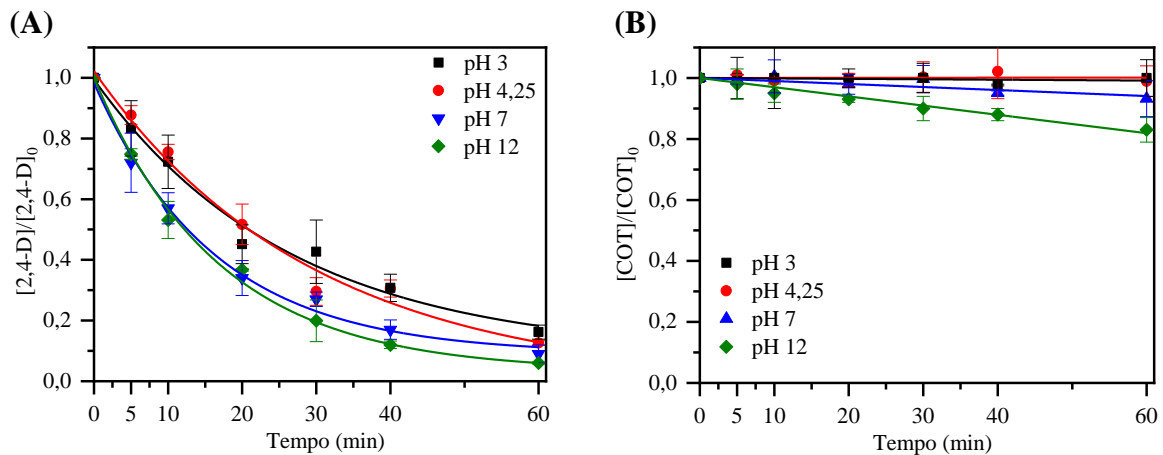
Já na Figura 8 (D) verifica-se que, mais uma vez, não houve mineralização. Isso indica que o 2,4-D está gerando subprodutos de degradação e que estes, não são suscetíveis a fotólise UV-C para que ocorra mineralização. O mesmo foi observado e relatado por Djebbar *et al.* (2008) e Boucenna *et al.* (2019) em seus estudos sobre a degradação de herbicida e fármaco

por fotólise direta com luz UV-C, onde não se observou mineralização, ou os valores foram inferiores a 13% em tempos superiores a 6 h.

5.1.2 Influência do pH na ozonização do 2,4-D

A Figura 9 apresenta a degradação e mineralização do 2,4-D em diferentes pHs pelo ozônio. Observa-se uma degradação significativa do 2,4-D - Figura 9 (A), quando submetido ao processo de ozonização, com visível aumento da degradação com o aumento do pH.

Figura 9 – (A) Degradação do 2,4-D pelo ozônio em diferentes pHs. (B) Mineralização do 2,4-D pelo ozônio em diferentes pHs



Fonte: Autor (2023)

Em pHs superiores a 9 a presença de OH^- inicia a decomposição do O_3 com formação de $\text{HO}\cdot$ conforme as Equações 7 a 14, caracterizando o processo oxidativo avançado, esses radicais possuem elevado potencial de oxidação ($E^\circ_{\text{red}} = +2,8$), além de serem menos seletivos e reagir de forma mais rápida em seus alvos.

Em pHs com características mais ácidas praticamente não há formação de $\text{HO}\cdot$ devido à ausência de OH^- , predominando a reação direta do ozônio molecular sobre a estrutura do 2,4-D, essa reação tem menor potencial de oxidação ($E^\circ_{\text{red}} = +2,07$), além disso, tem como característica ser mais lenta e mais seletiva, reagindo preferencialmente com alguns grupos específicos da molécula como átomos com carga negativa e ligações duplas e triplas (MORAIS, 2005).

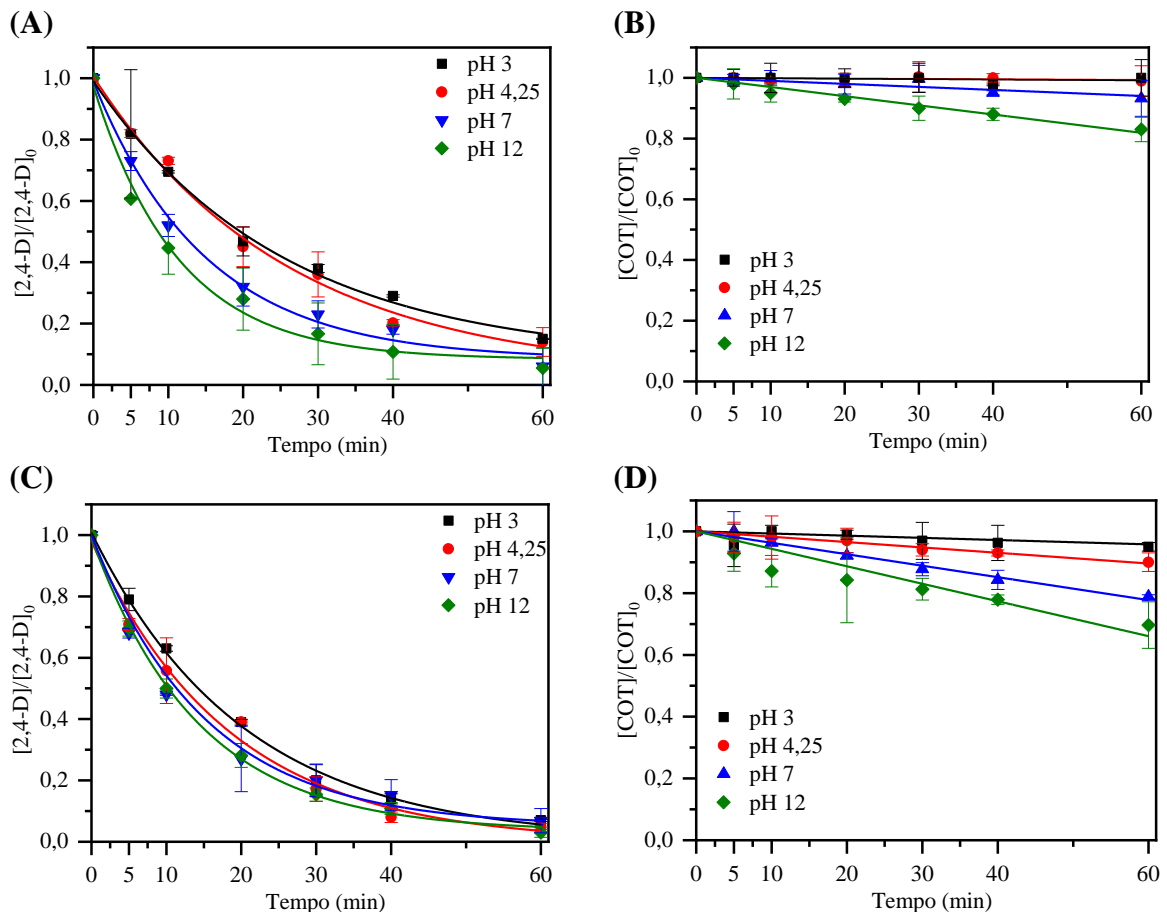
Observa-se também que a ozonização é capaz de promover a degradação do 2,4-D em todas as faixas de pH, porém a mineralização ocorreu somente em pH básico conforme pode ser observado na Figura 9 (B), em que há geração de $\text{HO}\cdot$ que, conforme já descrito, apresenta

maior capacidade de degradação. Quiñones *et al.* (2015) também observaram baixas taxas de mineralização de contaminantes emergentes em processo de ozonização ao que atribuem a formação de compostos recalcitrantes como álcoois e ácido de cadeia curta.

5.1.3 Influência do pH e da fonte de radiação UV no processo de ozonização do 2,4-D

Na Figura 10 temos a degradação e mineralização do 2,4-D durante o tratamento por foto-ozonização com a combinação de radiação UV-A/O₃ e UV-C/O₃.

Figura 10 – Degradação do 2,4-D no sistema UV-A/O₃ (A) e UV-C/O₃ (C) em diferentes pHs. Mineralização do 2,4-D no sistema UV-A/O₃ (B) e UV-C/O₃ (D) em diferentes pHs.



Fonte: Autor (2023)

As Figuras 10 (A) e (B) se apresentam de forma muito semelhante às Figuras 9 (A) e (B) onde foi utilizado somente O₃, o que indica influência muito pequena da radiação UV-A no processo.

Pierra *et al.* (2000) indicaram mínima diferença na eficiência do processo quando é utilizado apenas O₃ ou a combinação com radiação UV-A, mostrando que a luz UV-A é

inadequada para ativação direta do O_3 conforme a Equação 15. Segundo Batakliiev *et al.* (2014) o O_3 absorve melhor energia em comprimentos de onda na faixa de 220 a 300 nm, com ponto máximo de absorção em 254 nm, valor muito próximo ao comprimento de onda emitido pela lâmpada UV-C utilizada nos ensaios (256 nm) (MEHRJOUEI; MÜLLER; MÖLLER, 2015; SHARMA; AHMAD; FLORA, 2018)

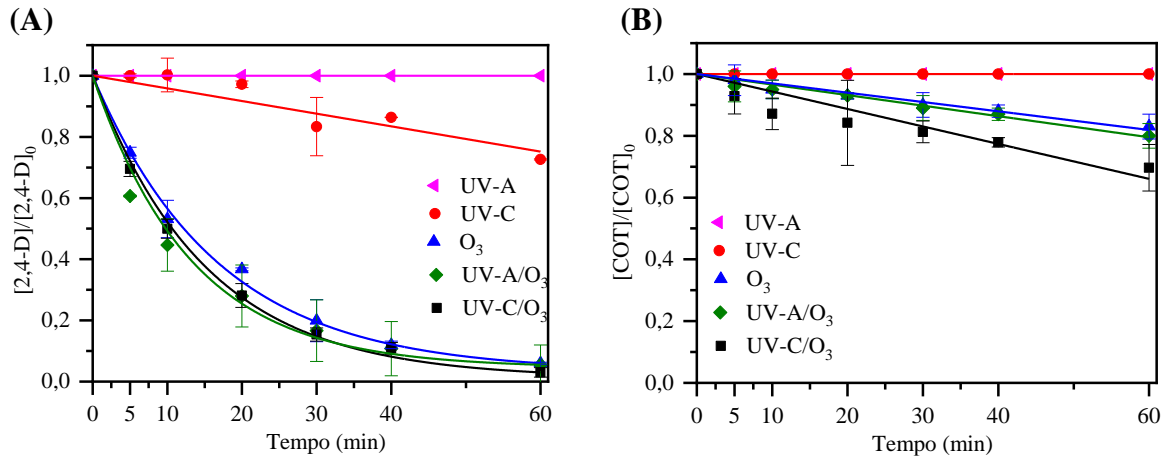
Na Figura 10 (C) verifica-se aumento significativo na degradação do 2,4-D em todos os pHs testados, diferente do que ocorre quando comparamos com as Figuras 9 e 10 (A). Isso significa que a radiação UV-C empregada no sistema é capaz de promover a formação de $HO\bullet$ via fotólise do O_3 conforme descrito nas reações 15, 16 e 17, essas que são independentes do pH, além disso a radiação UV-C também pode participar da fotólise direta do 2,4-D.

Resultados semelhantes foram relatados por Quiñones *et al.*, (2015), que também observaram um aumento nas taxas de degradação e mineralização em pH ácido e neutro quando associado O_3 com radiação UV-B. Isso se deve à redução do O_3 pela radiação UV. A ozonização combinada com radiação UV de comprimento de onda inferior a 300 nm levou à formação de radicais livres, proporcionando melhor degradação e mineralização dos poluentes.

Observando as Figuras 8 (C), 9 e 10 percebe-se que em todas elas os melhores resultados de degradação e mineralização foram obtidos em pH 12. Sendo assim na Figura 11 foram reunidos os diferentes processos em pH 12 para efeito de comparação.

A Figura 11 (A) e (B) apresenta a degradação e mineralização, respectivamente, do 2,4-D quando submetido aos diferentes métodos oxidativos aplicados na melhor condição de pH observada pelos gráficos. A degradação por radiação UV-A e UV-C foi de 0% e 27% respectivamente, e pelos processos O_3 , UV-A/ O_3 e UV-C/ O_3 foi de 94%, 95% e 97%, mostrando que em pH 12 houve pouca diferença entre os métodos com O_3 pois o pH básico proporciona a geração dos radicais hidroxila, tornando os processos menos dependentes da radiação UV. Já a mineralização representada na Figura 11 (B) foi de 0% para os processos UV-A e UV-C e 20%, 23% e 30% nos processos O_3 , UV-A/ O_3 , UV-C/ O_3 respectivamente, indicando que a radiação UV-C exerce maior influência sobre o processo de mineralização do 2,4-D pois provavelmente os subprodutos de degradação são mais suscetíveis a fotólise.

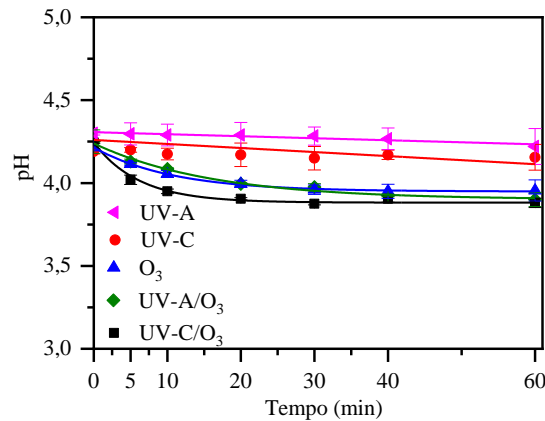
Figura 11 – (A) Degradação do 2,4-D pelos diferentes métodos em pH 12. (B) Mineralização do 2,4-D pelos diferentes métodos em pH 12.



Fonte: Autor (2023)

Durante os ensaios em que não houve ajuste do pH, foi feito o monitoramento do mesmo para verificar qual seria o comportamento desse parâmetro durante os diferentes ensaios. Os resultados podem ser observados na Figura 12.

Figura 12 – Perfil do pH durante os diferentes processos de oxidação do 2,4-D



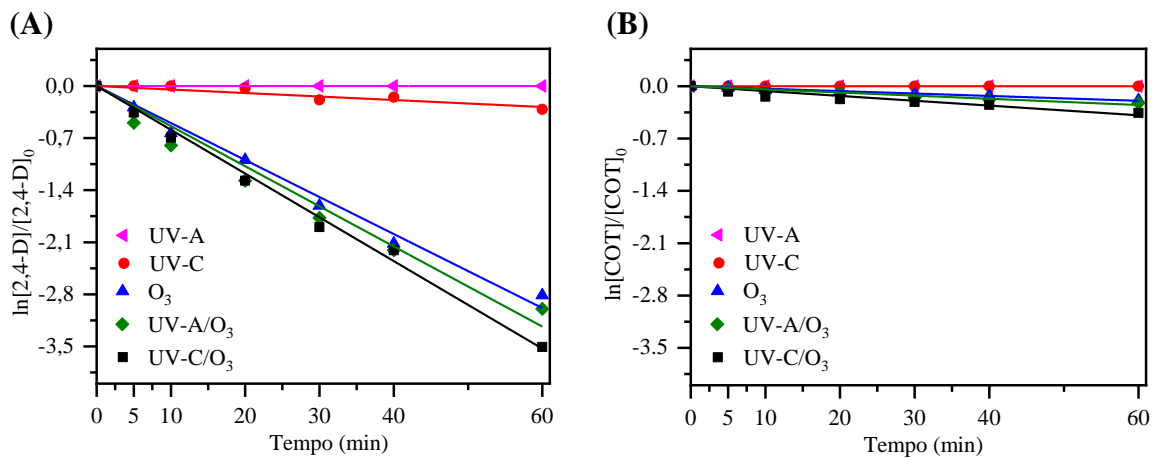
Fonte: Autor (2023)

A Figura 12 mostra que durante os ensaios em que não foram feitos ajustes no pH houve uma diminuição inicial do pH, seguido de uma estabilidade, resultado semelhante ao observado por Kundu, Pal e Dikshit, (2005). Essa redução pode ser atribuída a formação de ácidos carboxílicos, resultantes da degradação do composto (LUCAS; PERES; LI PUMA, 2010; KERK; BEKBOLET; SAATCI, 2003).

5.1.4 Cinética e tempo de meia vida

Para cálculo da constante cinética de degradação e mineralização, foram considerados os resultados linearizados da Figura 11, demonstrando que a degradação é característica de uma reação de primeira ordem e a mineralização de ordem zero como pode ser observado pela Figura 13 (A) e (B), respectivamente. Resultados semelhantes foram observados por Kundu, Pal e Dikshit (2005), Imoberdorf e Mohseni (2012) e Giri *et al.* (2007) em seus estudos sobre degradação do 2,4-D induzida por radiação UV, O₃ e UV/O₃. Machado *et al.* (2022) avaliaram a oxidação do carbendazim por diferentes métodos e também observaram uma degradação e mineralização com características de primeira ordem e ordem zero.

Figura 13 – (A) Linearização das curvas de degradação da Figura 11 (A). (B) linearização das curvas de mineralização da figura 11 (B).



Fonte: Autor (2023)

Com os resultados obtidos pelos gráficos foi possível calcular a constante cinética e tempo de meia vida da degradação e mineralização conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 – Constante cinética e tempo de meia vida para degradação e mineralização.

Teste	Kd' (min ⁻¹)	Km' (min ⁻¹)	td _{1/2} (min)	tm _{1/2} (min)	R ² d	R ² m
UV-A	-	-	-	-	1	1
UV-C	0,004	-	125	-	0,999	1
O ₃	0,047	0,0025	14,75	200	0,998	0,999
UV-A/O ₃	0,055	0,0025	12,60	200	0,997	0,999
UV-C/O ₃	0,057	0,003	12,16	167	0,997	0,999

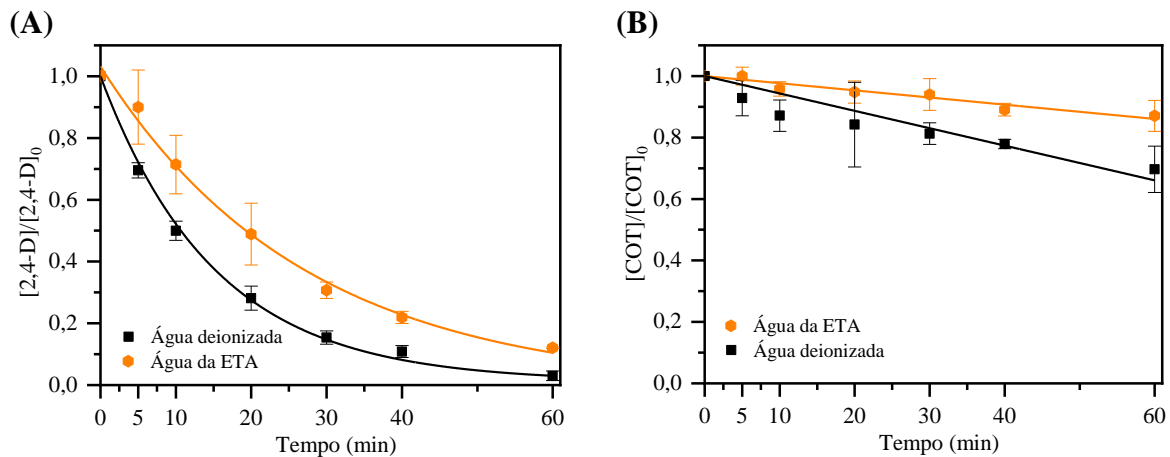
Fonte: Autor

Os resultados obtidos pelo cálculo da constante cinética e tempo de meia vida reforçam os observados nos gráficos. Com cinética maiores para o sistema UV-C/O₃ e conseqüentemente tempo de meia vida menores. Também podemos observar que esse processo aplicado para a degradação é mais eficaz do que para mineralização, como pode ser observado, os tempos de meia vida para mineralização foram aproximadamente 13 vezes maior que os da degradação.

5.1.5 Efeito da matriz no processo de UV-C/O₃

O ensaio UV-C/O₃ em pH 12 foi aplicado na água da ETA para verificar e comparar sua capacidade de degradação e mineralização frente a uma matriz real e os resultados são apresentados na Figura 14.

Figura 14 – (A) Comparação da degradação do 2,4-D por O₃/UV-C e pH 12 em água deionizada e água da ETA. (B) Comparação da mineralização do 2,4-D por O₃/UV-C e pH 12 em água deionizada e água da ETA.



Fonte: Autor (2023)

Observando as Figuras 14 (A) e (B) percebe-se uma redução da degradação de 97% para 88% e mineralização de 30% para 13% quando utilizada a solução preparada com água da ETA.

A ozonização com produção de HO• pode ser afetada negativamente por compostos presentes em águas superficiais como carbonatos, bicarbonatos e outros componentes inorgânicos que atuam como sequestrantes de HO• como pode ser observado pelas reações 30 e 31, inibindo a atuação dos radicais no processo de degradação.





Alguns íons inorgânicos que podem estar presentes em águas superficiais absorvem energia na faixa de 200 a 300 nm, reduzindo a quantidade de fótons disponíveis para as reações 15 e 17, assim como para a fotólise direta (IMOBERDORF; MOHSENI, 2012; KUNDU; PAL; DIKSHIT, 2005; MEHRJOU EI; MÜLLER; MÖLLER, 2015).

5.2 Ensaio com catalisador

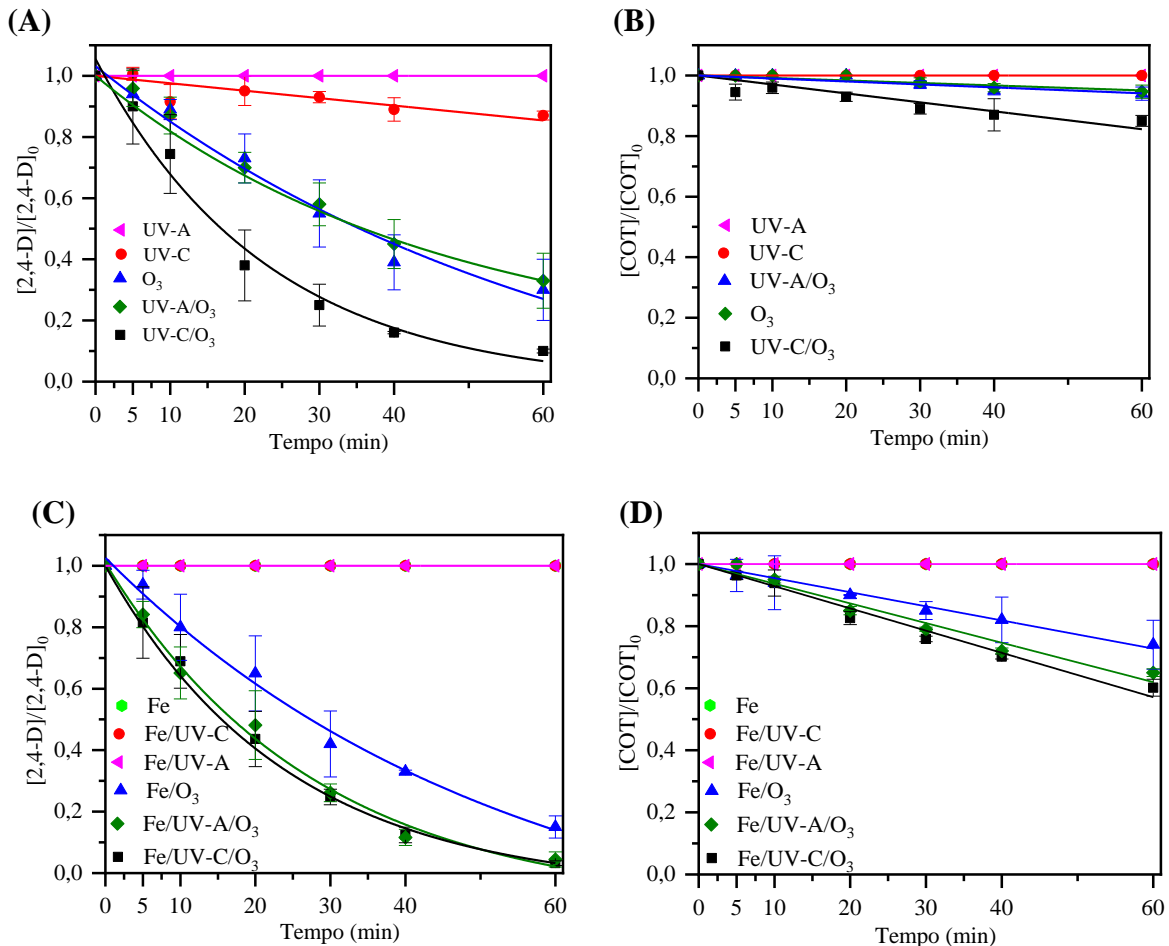
Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos nos ensaios de fotólise, ozonização e foto-ozonização na presença dos catalisadores, avaliando a capacidade deles em melhorar o desempenho dos diferentes processos. Estes ensaios foram realizados em pH 7, pois é o valor comumente utilizado nas ETAs.

Para efeito de comparação os ensaios com O₃ e radiação UV foram replicados, conforme descrito no item 4.3.1, pág 35, porém com vazão menor (0,37 L min⁻¹) e os resultados são apresentados nas Figuras 15 (A) e (B).

Ao comparar os resultados obtidos anteriormente com uma vazão de 0,75 L min⁻¹ aos obtidos nas Figuras 15 (A) e 15 (B) com vazão de 0,35 L min⁻¹, observa-se que a redução da vazão influenciou negativamente a degradação do 2,4-D nos processos de UV-C e, principalmente nos de O₃ e nos processos combinados UV-C/O₃ e UV-A/O₃.

Para os processos O₃ e combinados, a baixa vazão pelo tubo venturi reduz a capacidade de sucção do O₃, restando menores concentrações do oxidante na mistura, reduzindo assim seus efeitos de degradação e mineralização do 2,4-D.

Figura 15 – (A) Degradação do 2,4-D pelos diferentes métodos sem catalisador em vazão de $0,37 \text{ L min}^{-1}$ e pH 7. (B) Mineralização do 2,4-D pelos diferentes métodos sem catalisador em vazão de $0,37 \text{ L min}^{-1}$ e pH 7. (C) Degradação do 2,4-D pelos diferentes métodos com catalisador em vazão de $0,37 \text{ L min}^{-1}$ e pH 7. (D) Mineralização do 2,4-D pelos diferentes métodos com catalisador em vazão de $0,37 \text{ L min}^{-1}$ e pH 7.



Fonte: Autor (2023)

Observando os gráficos (C) e (D) da Figura 15 percebemos que somente os catalisadores e a radiação UV não foram capazes de degradar nem mineralizar o 2,4-D, porém, os catalisadores em combinação com O_3 e com radiação UV-A e UV-C, proporcionaram melhores valores de degradação, 85%, 96% e 97% respectivamente, bem como melhores valores de mineralização com 26% para o processo RMF/ O_3 , 35% e 40% para processos RMF/UV-A/ O_3 e RMF/UV-C/ O_3 , respectivamente.

Segundo Kim *et al.* (2022) em seu estudo com catalisadores de oxido de ferro, somente o catalisador com a radiação UV não são suficientes para proporcionar degradação, apresentando melhora quando utilizado em combinação com O_3 . A radiação UV em comprimentos de onda inferiores a 400 nm acelera a taxa de redução do Fe^{3+} para Fe^{2+} conforme

a Equação 24. Acelerar esse ciclo redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ é uma das melhores formas de melhorar o desempenho do processo (WENG *et al.* 2023). Porém, para a ocorrência da reação do Fe^{2+} com o H_2O_2 (Equação 25), que possibilitaria a formação de maior quantidade de $\text{HO}\cdot$ é necessária a radiação UV-C, pois é a única que possibilita a formação de H_2O_2 a partir da decomposição do ozônio (Equação 15 e 16).

Wu *et al.* (2023) estudando a degradação de rodamina B com catalisadores de hematita e observaram bons resultados quando os catalisadores são associados com H_2O_2 e radiação UV. Isso indica que a radiação UV-C associada ao O_3 e à hematita presente nos catalisadores, tem capacidade de formar radicais a partir das equações 24 e 25.

Catalisadores a base de $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethita) também se mostraram eficientes na degradação de *p* – cloronitrobenzeno em sistema $\alpha\text{-FeOOH}/\text{H}_2\text{O}_2$ (LI *et al.* 2015). Isso mostra que esse outro composto, presente nos catalisadores, associado à radiação UV-C, também tem efeito benéfico sobre a degradação podendo atuar igualmente nas reações 24 e 25.

A mineralização do composto apresentou melhores resultados que os observados na Figura 15 (B), possivelmente pela formação de maior quantidade de $\text{HO}\cdot$ que atuam na mineralização, porém, mesmo na melhor condição a mineralização ficou próximo a 40%. Brillas, Calpe e Cabot, (2003) mesmo utilizando uma maior vazão de O_3 ($1,3 \text{ g h}^{-1}$) relataram uma limitação da capacidade de mineralização do sistema $\text{Fe}^{2+}/\text{O}_3$, ocasionada pela formação de complexos estáveis entre o Fe^{3+} e o ácido oxálico, um dos produtos de degradação do 2,4-D, porém segundo os autores, em combinação com a radiação UV-A pode ocorrer a fotolização desses complexos, mas para isso pode ser necessário maior tempo de tratamento.

6 CONCLUSÃO

Os processos que utilizam ozonização, radiação UV, bem como diferentes tipos de catalisadores têm sido propostos em diferentes estudos para degradação de contaminantes de preocupação emergente. Com o presente estudo foi observado que o processo combinado de radiação UV-C e ozônio e também a combinação de UV-C, ozônio e catalisadores à base de ferro demonstraram potencial para aplicação na degradação do herbicida 2,4-D.

Conclui-se ainda que a radiação UV-A não apresentou diferença relevante em relação à utilização apenas do ozônio, porém, com a utilização dos catalisadores a radiação UV-A apresentou melhores resultados. Também foi observado que dentre os pHs estudados o pH 12 apresentou os melhores resultados de degradação e mineralização, podendo-se concluir que possivelmente houve formação de HO• que aumentaram a eficiência do processo devido às suas características.

A combinação dos processos de ozonização com radiação UV-C, bem como a combinação desses processos com o catalisador produzido com rejeito de mineração se mostraram uma alternativa para o tratamento de água contaminada com 2,4-D. Os resultados da dissertação permitiram estudar as melhores configurações para otimizar o processo, onde foi verificado que para os processos com ozônio os melhores resultados foram obtidos com radiação UV-C e pH 12.

7 TRABALHOS FUTUROS

Estudar diferentes vazões e concentrações do ozônio para a degradação do poluente;

Estudar o efeito de diferentes concentrações do poluente;

Analisar a capacidade de degradação do método para outros poluentes;

Avaliar os subprodutos de degradação do 2,4-D via espectrometria de massas;

Avaliar a toxicidade da água antes e após o tratamento;

Testar outros catalisadores para o processo de degradação do 2,4-D.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAK, A; DAS, I; MONDAL, B; KONER, S; DATTA, P; BLANEY, L. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by UV 253.7 and UV-H₂O₂: reaction kinetics and effects of interfering substances. **Emerging Contaminants**, [S.L.], v. 5, p. 53-60, 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.emcon.2019.02.004>. Acesso em: 15 nov. 2022.

ALMEIDA, E.; ASSALIN, M. R.; ROSA, M. A.; DURÁN, N. Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 818-824, out. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000500023>. Acesso em: 27 mar. 2022.

AMARANTE JUNIOR, O. P. de; SANTOS, T. C. R; BRITO, N. M; RIBEIRO, M. L. Revisão das propriedades, usos e legislação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). **Cad. Pesq**, São Luís, v. 13, n. 1, p. 60-70, jun. 2002. Disponível em: file:///C:/Users/Pc/Downloads/silo.tips_revisao-das-propriedades-usos-e-legislacao-do-acido-24-diclorofenoxiacético-24-d.pdf. Acesso em: 10 set. 2021.

ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária). Agrotóxicos. Monografias autorizadas. D27 – 2,4-D. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/setorregulado/regularizacao/agrotoxicos/monografias/monografias-autorizadas/d/4285json-file-1>. Acesso em: 10 set. 2021.

ANVISA APROVA NOVO MARCO REGULATÓRIO PARA AGROTÓXICOS. **Anvisa**, 2019. Disponível em: https://antigo.anvisa.gov.br/pt_BR/noticias/-/asset_publisher/FXrpx9qY7FbU/content/anvisa-aprova-novo-marco-regulatorio-para-agrotoxicos/. Acesso em: 06 set. 2021.

ARANHA. A.; ROCHA. L. “Coquetel” com 27 agrotóxicos foi achado na água de 1 em cada 4 municípios. Por trás do alimento, [s.l.], abr. 2019. Disponível em: <https://portrasdoalimento.info/2019/04/15/coquetel-com-27-agrotoxicos-foi-achado-na-agua-de-1-em-cada-4-municipios/>. Acesso em: 30 ago. 2021.

ARAÚJO, V.A.; LIMA, N.; AZEVEDO, A.; BICALHO, L.; RUBIO, J.. Column reverse rougher flotation of iron bearing fine tailings assisted by HIC and a new cationic collector. **Minerals Engineering**, [S.L.], v. 156, p. 106531, set. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106531>. Acesso em: 01 jun. 2023.

AUGUSTO, T; CHAGAS, P; SANGIORGE, D. L.; LEOD, T.a C. de O. Mac; OLIVEIRA, L C.A.; CASTRO, C. S de. Iron ore tailings as catalysts for oxidation of the drug paracetamol

and dyes by heterogeneous Fenton. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 6, n. 5, p. 6545-6553, out. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.052>. Acesso em: 30 maio 2023.

BALL, D. The Electromagnetic Spectrum: A History. **Spectroscopy**, [S.l.], v. 22, n. 3, p. 14-20, mar. 2007. Disponível em: <https://www.spectroscopyonline.com/view/electromagnetic-spectrum-history>. Acesso em: 26 mar. 2022.

BARROS, A. L.; BARROS, F. C. de F.; NASCIMENTO, R. F. do; NETO, E. F. A.; OLIVEIRA, A. G. de; RIBEIRO, J. P. (org.) **Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicações em matrizes ambientais**. E-book . Fortaleza: Imprensa Universitária da UFC, 2017. 280 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/32127>. Acesso em: 31 jan. 2022.

BATAKLIEV, T.; GEORGIEV, V.; ANACHKOV, M.; RAKOVSKY, S.; RAKOVSKY, S.. Ozone decomposition. **Interdisciplinary Toxicology**, [S.L.], v. 7, n. 2, p. 47-59, 1 jun. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2478/intox-2014-0008>. Acesso em: 05 fev. 2023.

BERTOLDI, C. F. **FOTODEGRADAÇÃO DO CONTAMINANTE EMERGENTE 2-(TIOCIANOMETILTIO) BENZOTIAZOL (TCMTB) POR MEIO DE FOTÓLISE DIRETA**. 2017. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/169770/001050071.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 28 mar. 2022.

BHAT, S; BOOTH, S. C; MCGRATH, S. G. K; DAHMS, T. E. S. Rhizobium leguminosarumbv.viciae 3841 Adapts to 2,4- Dichlorophenoxyacetic Acid with “Auxin-Like” Morphological Changes, Cell Envelope Remodeling and Upregulation of Central Metabolic Pathways. **PLoS ONE**, [S.l.], v. 10, n. 4, p. 1-21. abr. 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0123813>. Acesso em: 09 set. 2021.

BOUCENNA, A; OTURAN, N; CHABANI, M; BOUAFIA-CHERGUI, S; OTURAN, M A.. Degradation of Nystatin in aqueous medium by coupling UV-C irradiation, H₂O₂ photolysis, and photo-Fenton processes. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 26, n. 22, p. 23149-23161, 12 jun. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-05530-2>. Acesso em: 28 maio 2023.

BRAIBANTE, M. E. F.; ZAPPE, J. A. A química dos agrotóxicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 34, n. 1, p. 10-15, fev. 2012.

BRASIL. **Decreto nº 4.074, de 4 de janeiro de 2002.** Regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, p. 1, 2002.

BRASIL. **Lei nº 7.802**, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, v. 01, n. 11459, 1989.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. **Diretrizes nacionais para a vigilância em saúde de populações expostas a agrotóxicos.** Brasília: Ministério da Saúde; 2016. 26 p. Disponível em: <http://www.agroecologia.gov.br/sites/default/files/publicacoes/Diretrizes-VSPEA.pdf>. Acesso: 24 set. 2021.

BRASIL. **Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021.** Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Brasília, DF, v.123, n. 85, p. 127, 7 mai. 2021, Seção 1.

BRASIL. **Resolução da Diretoria Colegiada – DRC 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. Diário Oficial da União, Brasília, DF, v. 01, n. 78, 2019.

BRIENZA, M.; KATSOYIANNIS, I. Sulfate Radical Technologies as Tertiary Treatment for the Removal of Emerging Contaminants from Wastewater. **Sustainability**, [S.L.], v. 9, n. 9, p. 1604-1622, set. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/su9091604>. Acesso em: 31 mar. 2022.

BRILLAS, E; CABOT, P. L; RODRÍGUEZ, R. M; ARIAS, C; GARRIDO, J. A; OLIVER, R. Degradation of the herbicide 2,4-DP by catalyzed ozonation using the O₃/Fe²⁺/UVA system. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 51, n. 2, p. 117-127, jul. 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.02.007>. Acesso em: 29 maio 2022.

BRILLAS, E; CALPE, J. C; CABOT, P. L. Degradation of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation catalyzed with Fe^{2+} and UVA light. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 46, n. 2, p. 381-391, 10 nov. 2003. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0926-3373\(03\)00266-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0926-3373(03)00266-2). Acesso em: 29 maio 2022.

BURROWS, H. D.; CANLE, M. L; SANTABALLA, J.A.; STEENKEN, S.. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. **Journal Of Photochemistry And Photobiology B: Biology**, [S.L.], v. 67, n. 2, p. 71-108, jun. 2002. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s1011-1344\(02\)00277-4](http://dx.doi.org/10.1016/s1011-1344(02)00277-4). Acesso em: 19 jul. 2022.

CALDAS, E. D; SOUZA, L. C. K. R. de. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. **Rev. Saúde Públ**, São Paulo, v. 34, n. 5, out. 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0034-89102000000500014>. Acesso em: 06 set. 2021.

CAMBOIM, L. F; NASCIMENTO, F. A; CAVALCANTI, L. A. P. Construção de um Protótipo Gerador de Ozônio de Baixo Custo. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, Palotina, v. 8, n. 1, p. 171-187, mar. 2019. Disponível em: <file:///C:/Users/Pc/Downloads/54195-259175-1-PB.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2022.

CAMPOS, S. X. de; SANCHES, S. M.; FALONE, S. Z.; VIEIRA, E. M.. Influência da taxa de dose na degradação do herbicida ácido diclorofenóxiacético (2,4-d) por meio da radiação gama do cobalto-60. **Eclét. Quim**, São Paulo v. 29, n. 1, nov, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-46702004000100005>. Acesso em: 06 set. 2021.

CANASSA, T. A.; LAMONATO, A. L.; RIBEIRO, A. V.. Utilização da lei de Lambert-Beer para determinação da concentração de soluções. **JETI**, [S.I], v. 1, n. 2, p. 23-30, jul. 2018. *Journal of Experimental Techniques and Instrumentation*. <http://dx.doi.org/10.30609/jeti.2018-2.5930>. Disponível em: <file:///C:/Users/Pc/Downloads/5930-Article%20Text-19305-1-10-20180706.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2022.

CARVALHO, L. M.; SOARES-FILHO, A. F.; LIMA, M. S.; CRUZ-FILHO, J. F.; DANTAS, T. C. M.; LUZ, G. E.. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) photodegradation on WO_3 - TiO_2 -SBA-15 nanostructured composite. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 28, n. 7, p. 7774-7785, 10 out. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-020-11085-4>. Acesso em: 11 dez. 2022.

CARVALHO, N. L; BESTER, A. U; MELO, M. O. Bandeira de; MELLO, M. Bandeira de; PEREIRA, É. A; LUCCHESI, O. A. Os efeitos das moléculas de 2,4D, acefato e tebuconazol sobre o meio ambiente e organismos não alvos. **Revista Monografias Ambientais**, Santa Maria, v. 19, n. 2, 7 abr 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5902/2236130839624>. Acesso em: 09 set. 2021.

CASTRO, F. D. de. **Degradação do Ácido Diclorofenoxiacético (2,4-D) com ozônio eletrogerado**. 2010. 84 p. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/17324/1/Diss%20Fernando.pdf>. Acesso em: 17 set. 2021.

CHU, W.; MA, C. Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics. **Water Research**, [S.l.], v. 34, n. 12, p. 3153-3160, ago. 2000. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00043-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00043-9). Acesso em: 26 mar. 2022.

COGGON, D; NTANI, G; HARRIS, E. C; JAYAKODI, N; PALMER, K.T. Soft tissue sarcoma, non-Hodgkin's lymphoma and chronic lymphocytic leukaemia in workers exposed to phenoxy herbicides: extended follow-up of a UK cohort. **Occup Environ Med**, [S.L.], v. 72, n. 6, p. 435-441, fev. 2015. Disponível em: <https://oem.bmj.com/content/72/6/435>. Acesso em: 30 set. 2021.

COSTA, V. I. B. da; MELLO, M. S. de C. de; FRIEDRICH, K. Exposição ambiental e ocupacional a agrotóxicos e o linfoma não Hodgkin. **Saúde em Debate**, Rio de Janeiro, v. 41, n. 112, p. 49-62, jan- mar. 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0103-1104201711205>. Acesso em: 27 jan. 2022.

DA SILVA, S. W. **Fotoeletrooxidação na degradação do nonilfenol etoxilado em águas residuárias**. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/96404>. Acesso em: 29 jun. 2023

DAS, A. Review of Innovative Mnemonics for Inorganic and Organic Chemical Education. **Chemistry Journal**. Boston, p. 11-31. 23 jul. 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/326587593_Review_of_Innovative_Mnemonics_for_Inorganic_and_Organic_Chemical_Education. Acesso em: 24 mar. 2022.

DEL VECCHIO, P. **Degradação de Contaminantes de Diferentes Classes Por Processos Oxidativos Avançados: O₃, O₃/UV e O₃/Al₂O₃**. 2019. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/197791/001098300.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 25 mar. 2022

DJEBBAR, K. E; ZERTAL, A; DEBBACHE, N; SEHILI, T. Comparison of Diuron degradation by direct UV photolysis and advanced oxidation processes. **Journal Of**

Environmental Management, [S.L.], v. 88, n. 4, p. 1505-1512, set. 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.07.034>. Acesso em: 28 maio 2023.

DOMÈNECH, X.; JARDIM, W. F.; LITTER, M. I. Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes. In: BLESÁ, M. A.(Ed.). Eliminación de contaminantes por fotocátalisis heterogénea. La Plata, AR: CYTED (Digital Graf.), 2004, cap. 1, p. 3-26.

Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/237764122_Procesos_avanzados_de_oxidacion_par_a_la_eliminacion_de_contaminantes. Acesso em: 28 mar. 2022

DUTTA, S; DATTA, J. K; MANDAL, N. C. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: a review. **J. Phytol. Res.** [S.l.], v. 25, n. 1, p. 1-5, 2012. Disponível em:

https://jphytolres.org/system/files/old_papers/chapter%201_1.pdf. Acesso em: 08 out. 2021.

FARIA, E. de. **Avaliação do Uso da Fotólise Direta (UVC) e Fotocatálise Heterogênea (UVC/TiO₂) Para a Remoção de Diclofenaco, Bezafibrato e Etinilestradiol de Água e Efluente Biológico**. 2011. 129 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Instituto de Ciências Exatas e Biológicas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2011. Disponível em:

https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/2904/1/DISSERTA%C3%87%C3%83O_%20Avalia%C3%A7%C3%A3oUsoFot%C3%B3lise.pdf. Acesso em: 25 mar. 2022.

FARTO, C; JÚNIOR. G. B. A; SENA, R; ROSENHAIM, R. Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década 2010-2019 - Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **Revista de Gestão de Água da América Latina**, [S.L.], v. 18, n. 1, p. 6-25, maio 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21168/rega.v18e6>. Acesso em: 01 abr. 2022.

FERREIRA, A. M. G. da M. **Integração de Ozonólise Contínua e Ultrafiltração para o Tratamento de Efluentes de Lagares de Azeite**. 2013. 75 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade de Coimbra, Coimbra, 2013. Disponível em:

<https://eg.uc.pt/bitstream/10316/40273/1/Integracao%20de%20Ozonolise%20Continua%20e%20Ultrafiltracao.pdf>. Acesso em: 25 mar. 2022.

FIGLIAREZZA, M; SANTOS, E. P. dos; SCHMACHTENBERG, N. Processos oxidativos avançados: fundamentos e aplicação ambiental. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, Santa Maria, v. 18, n. 1, p. 79-91, abr. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.5902/2236117010662>. Acesso em: 25 mar. 2022.

FLOWERS, P; THEOPOLD, K; LANGLEY, R; ROBINSON, W. R.. **Chemistry**. 2. ed. Houston: Openstax, 2019. 831 p. Disponível em: <https://openstax.org/books/chemistry-2e/pages/1-introduction>. Acesso em: 11 jul. 2022.

FRANGOS, P; SHEN, W; WANG, H; LI, X; YU, G; DENG, S; HUANG, J; WANG, B; WANG, Y. Improvement of the degradation of pesticide deethylatrazine by combining UV photolysis with electrochemical generation of hydrogen peroxide. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 291, p. 215-224, maio 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.089>. Acesso em: 10 maio 2022.

FRIEDRICH, K. Desafios para a avaliação toxicológica de agrotóxicos no Brasil: desregulação endócrina e imunotoxicidade. **Vigilância Sanitária em Debate**, [S.L.], v. 1, n. 2, p. 2-15, 29 maio 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3395/vd.v1i2.30>. Acesso em: 29 set. 2021.

FROTA, M. T. B. A.; SIQUEIRA, C. E.. Agrotóxicos: os venenos ocultos na nossa mesa. **Cadernos de Saúde Pública**, [S.L.], v. 37, n. 2, p. 1-5, fev. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0102-311x00004321>. Acesso em: 10 nov. 2021.

GHASSEMI, M; FARGO, L; PAGE, P; QUINLIVAN, S; SCOFIELD, R; TAKATA, A. **Environmental Fates and Impacts of Major Forest Use Pesticides**, U.S.EPA, Office of Pesticides and Toxic Substances, Washington DC, p. 101-148, dez. 1981.

GIMENO, O; CARBAJO, M; LÓPEZ, M. J; MELERO, J. A; BELTRÁN, F; RIVAS, F. J. Photocatalytic promoted oxidation of phenolic mixtures: an insight into the operating and mechanistic aspects. **Water Research**, [S.L.], v. 41, n. 20, p. 4672-4684, dez. 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.06.042>. Acesso em: 1 dez. 2022

GIRI, R. R; OZAKI, H; ISHIDA, T; TAKANAMI, R; TANIGUCHI, S. Synergy of ozonation and photocatalysis to mineralize low concentration 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution. **Chemosphere**, [S.L.], v. 66, n. 9, p. 1610-1617, jan. 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.08.007>. Acesso em: 13 jul. 2022.

GLAZE, W. H.; KANG, J.; DOUGLAS, H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone , Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. **Ozone: Science & Engineering**, [s.l], v. 9, n. 4, p. 335–352, set. 1987. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/254218286_The_Chemistry_of_Water_Treatment_Processes_Involving_Ozone_Hydrogen_Peroxide_and_Ultraviolet_Radiation. Acesso em: 25 mar. 2022.

GORITO, A. M.; PESQUEIRA, J. F.J.R.; MOREIRA, N. F.F.; RIBEIRO, A. R.; PEREIRA, M. F. R.; NUNES, O. C.; ALMEIDA, C. M. R.; SILVA, A. M.T.. Ozone-based water treatment (O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂) for removal of organic micropollutants, bacteria inactivation and regrowth prevention. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**,

[S.L.], v. 9, n. 4, p. 105315, ago. 2021. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2021.105315>. Acesso em: 28 nov. 2022.

GOTTSCHALK, C., LIBRA, J. A., SAUPE, A., **Ozonation of Water and Waste Water – A Practical Guide to Understand Ozone and its Applications**, 2 ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2010.

GRIGORI, P. **Bolsonaro bate o próprio recorde: 2020 é o ano com maior aprovação de agrotóxicos da história** Reporter Brasil, São Paulo, jan. 2021. Disponível em:
<https://reporterbrasil.org.br/2021/01/bolsonaro-bate-o-proprio-recorde-2020-e-o-ano-com-maior-aprovacao-de-agrotoxicos-da-historia/>. Acesso em: 30 ago. 2021.

HAN, X; WANG, F; ZHAO, Y; MENG, ; TIAN, G WANG, L; LIANG, J. Recycling of iron ore tailings into magnetic nanoparticles and nanoporous materials for the remediation of water, air and soil: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [S.L.], v. 21, n. 2, p. 1005-1028, 28 nov. 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-022-01541-7>. Acesso em: 01 jun. 2023.

HU, Z.; GRASSO, D.. WATER ANALYSIS | Chemical Oxygen Demand. **Encyclopedia Of Analytical Science**, [S.L.], p. 325-330, 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/b0-12-369397-7/00663-4>. Acesso em: 01 nov. 2022.

IBAMA. **Boletins anuais de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil**. Brasília, 2022. Disponível em:
http://www.ibama.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=594&Itemid=5. Acesso em: 06 mai. 2023.

IMBERDORF, G; MOHSENI, M. Kinetic study and modeling of the vacuum-UV photoinduced degradation of 2,4-D. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 187, p. 114-122, abr. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.107>. Acesso em: 11 jul. 2022.

IRMAK, S; ERBATUR, O; AKGERMAN, A. Degradation of 17 β -estradiol and bisphenol A in aqueous medium by using ozone and ozone/UV techniques. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 126, n. 1-3, p. 54-62, nov. 2005. Disponível em:
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.045>. Acesso em: 22 mar. 2022.

ISLAM, F; WANG, J; FAROOQ, M. A; KHAN, M; XU, L; ZHU, J; ZHAO, M; MUÑOS, S; X. LI, Q; ZHOU, W. Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. **Environ. Int.** [S.L.], v. 111, n. , p. 332- 351, fev. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.020>. Acesso em: 01 out. 2021.

JIN, X.; PELDSZUS, S. Selection of representative emerging micropollutants for drinking water treatment studies: a systematic approach. **Science Of The Total Environment**, [S.l.], v. 414, p. 653-663, jan. 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.035>. Acesso em: 27 mar. 2022.

JOTE, C. A. A Review of 2,4-D Environmental Fate, Persistence and Toxicity Effects on Living Organisms. **Organic & Medicinal Chem IJ**. [S.l.], v. 9, n. 1, nov. 2019. Disponível em: <https://juniperpublishers.com/omcij/OMCIJ.MS.ID.555755.php>. Acesso em: 06 out. 2021.

KHAN, S; NAUSHAD, M.; GOVARTHANAN, M; IQBAL, J; ALFADUL, S M.. Emerging contaminants of high concern for the environment: current trends and future research. **Environmental Research**, [S.L.], v. 207, p. 112609, maio 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2021.112609>. Acesso em: 15 dez. 2022.

KARHU, M.; KAAKINEN, J.; KUOKKANEN, T.; RÄMÖ, J.. Biodegradation of Light Fuel Oils in Water and Soil as Determined by the Manometric Respirometric Method. **Water, Air, And Soil Pollution**, [S.L.], v. 197, n. 1-4, p. 3-14, 11 jun. 2008. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-008-9752-6>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-008-9752-6>. Acesso em: 03 nov. 2022.

KERC, A; BEKBOLET, M; SAATCI, A. M.. Sequential Oxidation of Humic Acids by Ozonation and Photocatalysis. **Ozone: Science & Engineering**, [S.L.], v. 25, n. 6, p. 497-504, dez. 2003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1080/01919510390481801>. Acesso em: 03 nov. 2022.

KIM, S H; AN, H-R; LEE, M; HONG, Y; SHIN, Y; KIM, H; KIM, C; PARK, J-I; SON, B; JEONG, Y; CHOI, J-S; LEE, H U. High removal efficiency of industrial toxic compounds through stable catalytic reactivity in water treatment system. **Chemosphere**, [S.L.], v. 287, p. 132204, jan. 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132204>. Acesso em: 20 fev. 2023.

KUNDU, S; PAL, A; DIKSHIT, A. K.. UV induced degradation of herbicide 2,4-D: kinetics, mechanism and effect of various conditions on the degradation. **Separation And Purification Technology**, [S.l.], v. 44, n. 2, p. 121-129, jul. 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2004.12.008>. Acesso em: 11 jul. 2022.

LEGUBE, B.; LEITNER, N. K. V. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. **Catalysis Today**, [S.L.], v. 53, n. 1, p. 61-72, 15 out. 1999. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0920-5861\(99\)00103-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0920-5861(99)00103-0). Acesso em: 29 maio 2022.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3. ed. São Paulo: Blucher, 2011. 581 p.

LI, X; HUANG, Y; LI, C; SHEN, J; DENG, Y. Degradation of pCNB by Fenton like process using α -FeOOH. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 260, p. 28-36, jan. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.042>. Acesso em: 20 fev. 2023.

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**, [S.L.], v. 171, p. 40-48, mar. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.032>. Acesso em: 30 ago. 2022.

LITTER, M. I.. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. In: BOULE, P.; BAHNEMANN, D.; ROBERTSON, P. (ed.). **Environmental Photochemistry Part II**. Berlim: Springer-Verlag, 2005. Cap. 10. p. 325-366. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/b89482>. Acesso em: 27 mar. 2022.

LOEGAGER, T; HOLCMAN, J; SEHESTED, K; PEDERSEN, T. Oxidation of ferrous ions by ozone in acidic solutions. **Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 31, n. 17, p. 3523-3529, ago. 1992. [Http://dx.doi.org/10.1021/ic00043a009](http://dx.doi.org/10.1021/ic00043a009). Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ic00043a009>. Acesso em: 29 maio 2022.

LOOMIS, D; GUYTON, K; GROSSE, Y; GHISSASI, F. E; BOUVARD, V; BENBRAHIM-TALLAA, L; GUHA, N; MATTOCK, H; STRAIF, K. Carcinogenicity of lindane, DDT, and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **The Lancet Oncology**, [S.L.], v. 16, n. 8, p. 891-892, ago. 2015. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s1470-2045\(15\)00081-9](http://dx.doi.org/10.1016/s1470-2045(15)00081-9). Acesso em: 29 set. 2021.

LU, H.; LI, Q.; FENG, W. Application Progress of O₃/UV Advanced Oxidation Technology in the Treatment of Organic Pollutants in Water. **Sustainability**, [S.L.], v. 14, n. 3, p. 1556, jan. 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/su14031556>. Acesso em: 28 mar. 2022.

LUCAS, M. S.; PERES, J. A.; LI PUMA, G. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. **Separation and Purification Technology**, v. 72, n. 3, p. 235–241, 11 mai. 2010.

MACEDO NETO, D; FROEHNER, S; MACHADO, K. P. Avaliação do transporte do ácido 2,4-diclorofenoxiacético através de um lisímetro. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 35, n. 9, out,

2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000900020>. Acesso em: 06 set. 2021.

MACHADO, A. F. **Degradadação do Herbicida 2,4-D por Processos Oxidativos Avançados**. 2004. 109 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Química do Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/42086/R%20-%20D%20-20ALESSANDRO%20FEITOSA%20MACHADO.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 10 set. 2021

MACHADO, R.M.; SILVA, S.W. da; BERNARDES, A.M.; FERREIRA, J.Z.. Degradation of carbendazim in aqueous solution by different settings of photochemical and electrochemical oxidation processes. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 310, p. 114805, maio 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114805>. Acesso em: 28 maio 2023.

MAHMOUD, A; FREIRE, R. S. Métodos Emergentes para Aumentar a Eficiência do Ozônio no Tratamento de Águas Contaminadas. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 198-205, ago. 2006. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/fQSnrLwpksTwYXqnqRHGzxm/?format=pdf&lang=pt>. Acesso em: 25 mar. 2022.

MAPA. **Agrofit – Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários**. 2021. Disponível em: http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons. Acesso em: 01 ago. 2021.

MATIAS, T. P; CASTRO NETO, T. Z. de; BOTEZELLI, L; IMPERADOR, A. M. The best-selling pesticides in Brazil: Implications for the environment and health. **Res. Soc. Dev.** [s.l.], v. 10, n. 8, 2021. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/17082>. Acesso em: 14 oct. 2021.

MEHRJOUEI, M; MÜLLER, S; MÖLLER, D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 263, p. 209-219, mar. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.112>. Acesso em: 5 dez. 2022.

MESSIAS, R. A; IZÁRIO FILHO, H. J; FERREIRA, G. A; SILVA, O. A; SIQUEIRA, A. F.; ALCÂNTARA, M. A. K. Catalytic Ozonation Using Fe²⁺ in the Treatment of Dairy Effluent in a Semi-Batch Process with Recycle. **J. Braz. Chem. Soc.**, [S.L.], v. 26, n. 7, p. 1509-1519, jul. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5935/0103-5053.20150120>. Acesso em: 29 maio 2022.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, [S.l.], v. 40, n. 10, p. 1094-1110, jul. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170091>. Acesso em: 01 abr. 2022.

MORAIS, J. L. de. **Estudo da Potencialidade de Processos Oxidativos Avançados, Isolados e Integrados com Processos Biológicos Tradicionais, para Tratamento de Chorume de Aterro Sanitário**. 2005. 229 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/3523/TESE%20DOUT%20PPGQ%20JOSMARIA%20LOPES%20DE%20MORAIS.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 25 mar. 2022.

MOUNTASSIF, D; KABINE, M; MOUNCHID, K; MOUNAJI, K; LATRUFFE, N; EL KEBBAJ, M.H.S. Biochemical and histological alterations of cellular metabolism from jerboa (*Jaculus orientalis*) by 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, effects on d-3-hydroxybutyrate dehydrogenase. **Pestic. Biochem. Physiol.**, [S.L.], v. 90, n. 2, p. 87-96, fev. 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2007.08.001>. Acesso em: 01 out. 2021.

MUNRO, I. C.; CARLO, G. L.; ORR, J. C.; SUND, K. G.; WILSON, R. M.; KENNEPOHL, E; LYNCH, B. S.; JABLINSKE, M; LEE, N L.. **A Comprehensive, Integrated Review and Evaluation of the Scientific Evidence Relating to the Safety of the Herbicide 2,4-D**. 5. ed. Larchmont: Mary Ann Liebert, 1992. 563 p. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/pdf/10.3109/10915819209141893>. Acesso em: 06 set. 2021.

MUNTER, R. Advanced Oxidation Processes – current status and prospects. **Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.**, v. 50, n. 2, p. 59- 80, 2001. Disponível em: https://www.kirj.ee/public/va_ke/k50-2-1.pdf. Acesso em: 28 mar. 2022.

NEJATI, K; DAVARY, S; SAATI, M. Study of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) removal by Cu-Fe-layered double hydroxide from aqueous solution. **Appl. Surf. Sci.** [S.L.], v. 280, p. 67-73, set. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.086>. Acesso em: 01 out. 2021

NUNES, A; SCHMITZ, C; MOURA, S; MARASCHIN, M. The use of pesticides in Brazil and the risks linked to human health / O uso de pesticidas no Brasil e os riscos associados à saúde humana. **Brazilian Journal Of Development**, [S.L.], v. 7, n. 4, p. 37885-37904, 13 abr. 2021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv7n4-311>. Acesso em: 20 ago. 2021.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C.. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, [S.L.], v. 36, n. 1, p. 123-130, 2013.

Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422013000100022>. Acesso em: 27 maio 2023.

OLIVEIRA, L. G.; FERNANDES, F. H.; MESQUITA, W. D.; G. JUNIOR, M.; SANTOS, M. R. de C.; GURGEL, M. F. do C.. Uma Revisão do Uso de Processos Oxidativos Avançados para Descoloração de Águas Residuais de Efluentes. **Revista Processos Químicos**, [S.l.], v. 13, n. 26, p. 105-112, mar. 2020. *Revistas Processos Químicos*. <http://dx.doi.org/10.19142/rpq.v13i26.546>. Disponível em: <https://doi.org/10.19142/rpq.v13i26.546>. Acesso em: 27 mar. 2022.

ORDAZ-GUILLÉN, Y; GALÍNDEZ-MAYER, C. J; RUIZ-ORDAZ, N; JUÁREZ-RAMÍREZ, C; SANTOYO-TEPOLE, F; RAMOS-MONROY, O . Evaluating the degradation of the herbicides picloram and 2,4-D in a compartmentalized reactive biobarrier with internal liquid recirculation. **Environ Sci Pollut Res**, [S.L.], v. 21, p. 8765-8773, abr. 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-014-2809-8>. Acesso em: 01 out. 2021.

ORGANIZAÇÃO PAN-AMERICANA DA SAÚDE (OPAS). Representação no Brasil. Manual de vigilância da Saúde de populações expostas a agrotóxicos. Brasília, Organização Pan-Americana da Saúde, 1997. 69 p. Disponível em: <https://bvsmms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/livro2.pdf>. Acesso em: 24 set. 2021.

PATTANASUPONG, A; NAGASE, H; INOUE, M; HIRATA, K; TANI, ; NASU, M; MIYAMOTO, K. Ability of a Microbial Consortium to Remove Pesticide, Carbendazim and 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. **World Journal Of Microbiology And Biotechnology**, [S.L.], v. 20, n. 5, p. 517-522, jul. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/B:WIBI.0000040405.56291.52>. Acesso em: 1 nov. 2021

PIERA, E; CALPE, J. C; BRILLAS, E; DOMÈNECH, X; PERAL, J. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid degradation by catalyzed ozonation: TiO₂/UVA/O₃ and Fe(II)/UVA/O₃ systems. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 27, n. 3, p. 169-177, ago. 2000. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0926-3373\(00\)00149-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0926-3373(00)00149-1). Acesso em: 29 maio 2022.

PIGNATI, W. A; LIMA, F. A. N. S e; LARA, S. S. de; CORREA, M. L. M; BARBOSA, J. R; LEÃO, L. H. C; PIGNATTI, M G. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a vigilância em saúde. **Ciênc. Saúde Colet**, Rio de Janeiro, v. 22, n. 10, p. 3281-3293, out. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/1413-812320172210.17742017>. Acesso em: 28 set. 2021.

PILLAI, K. C; KWON, T; MOON, I. Degradation of wastewater from terephthalic acid manufacturing process by ozonation catalyzed with Fe²⁺, H₂O₂ and UV light: Direct versus indirect ozonation reactions. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.L.], v. 91, n. 1-2, p.

319-328, set. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.05.040>. Acesso em: 29 maio 2022.

PLUTH, T. B; ZANINI, L. A. G; BATTISTI, I. D. E. Pesticide exposure and cancer: an integrative literature review. **Saúde em Debate**, Rio de Janeiro, v. 43, n. 122, p. 906-924, set. 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/0103-1104201912220>. Acesso em: 22 set. 2021.

POR TRÁS DO ALIMENTO. Conheça os 27 agrotóxicos encontrados na água que abastece as cidades do Brasil. Disponível em:

<https://portrasdoalimento.info/2019/04/12/conheca-os-27-agrotoxicos-encontrados-na-agua-que-abastasse-as-cidades-do-brasil/#>. Acesso em: 30 ago. 2021. [TDOG1]

PRATES, C. D.; BALLOTIN, F. C.; LIMBORÇO, H.; ARDISSON, J. D; LAGO, R. M; TEIXEIRA, A. P. de C. Heterogeneous acid catalyst based on sulfated iron ore tailings for oleic acid esterification. **Applied Catalysis A: General**, [S.L.], v. 600, p. 117624, jun. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117624>. Acesso em: 31 maio 2023.

PRIMEL, E. G; ZANELLA, R; KURZ, M. H. S; GONÇALVES, F. F; MACHADO, S. de O; MARCHEZAN, E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 605-609, ago. 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000400010>. Acesso em: 11 set. 2021.

QUIÑONES, D. H.; ÁLVAREZ, P. M.; REY, A; CONTRERAS, S; BELTRÁN, F. J.. Application of solar photocatalytic ozonation for the degradation of emerging contaminants in water in a pilot plant. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 260, p. 399-410, jan. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.067>. Acesso em: 5 dez. 2022.

RASTOGI, S; RATHEE, P; SAXENA, T.K.; MEHRA, N.K.; KUMAR, R. BOD analysis of industrial effluents: 5 days to 5 min. **Current Applied Physics**, [S.L.], v. 3, n. 2-3, p. 191-194, abr. 2003. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s1567-1739\(02\)00199-2](http://dx.doi.org/10.1016/s1567-1739(02)00199-2). Acesso em: 01 nov. 2022.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y.. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 88, n. 1, p. 546-582, dez. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04493>. Acesso em: 01 abr. 2022.

RUBIN, M. B. The history of ozone. The Schönbein period, 1839–1868. **Bull. Hist. Chem.**, [S.L.], v. 26, n. 1, p. 40-56, 2001. Disponível em:

<http://acshist.scs.illinois.edu/awards/OPA%20Papers/2001-Rubin.pdf>. Acesso em: 13 nov. 2021.

SALIMI, M; ESRAFILI, A; GHOLAM, M; JAFARI, A. J; KALANTARY, R. R; FARZADKIA, M.; KERMANI, M.; SOBHI, H. R. Contaminants of emerging concern: a review of new approach in aop technologies. **Environmental Monitoring And Assessment**, [S.L.], v. 189, n. 8, p. 1-22, jul. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-017-6097-x>. Acesso em: 01 abr. 2022.

SANCHES, S; M; SILVA, C. H. T. de P. da; CAMPOS, S. X. de; VIEIRA, E. M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. **R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 53-58, dez. 2003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.5380/pes.v13i0.3165>. Acesso em: 5 set. 2021.

SCHINASI, L; LEON, M. Non-Hodgkin Lymphoma and Occupational Exposure to Agricultural Pesticide Chemical Groups and Active Ingredients: A Systematic Review and Meta-Analysis. **International Journal Of Environmental Research And Public Health**, [S.L.], v. 11, n. 4, p. 4449-4527, 23 abr. 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph110404449>. Acesso em: 15 nov. 2021.

SHARMA, A; AHMAD, J; FLORA, S.J.s.. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. **Environmental Research**, [S.L.], v. 167, p. 223-233, nov. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2018.07.010>. Acesso em: 15 maio 2022.

SILVA, S. B.; LUVIELMO, M. M.; GEYER, M. C.; P. I. Potencialidades do uso do ozônio no processamento de alimentos. **Semina: Ciências Agrárias**. Londrina, v.32, n. 2, p. 659 – 682. Abr/jun, 2011. Disponível em: <https://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semagrarias/article/view/8909> Acesso em: 24 mar. 2022.

DA SILVA, S. W. da.; KLAUCK, C. R.; SIQUEIRA, M. A.; BERNARDES, A. M. Degradation of the commercial surfactant nonylphenol ethoxylate by advanced oxidation processes. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.l.], v. 282, p. 241-248, jan. 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.08.014>. Acesso em: 28 mar. 2022.

SIQUEIRA, S. L; KRUSE, M. H. L. Agrochemicals and human health: contributions of healthcare professionals. **Rev. Esc. Enferm. USP**. [s.l.], v. 42, n. 3, p. 573 – 579, 2008. Disponível em: <https://C:/Users/Pc/Downloads/41775-Article%20Text-49878-1-10-20120903.pdf>. Acesso em: 15 out. 2021.

SONG, K; MOHSENI, M; TAGHIPOUR, F. Application of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs) for water disinfection: a review. **Water Research**, [S.L.], v. 94, p. 341-349, maio 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.03.003>. Acesso em: 01 jun. 2023.

SPADOTTO, C. A.; GOMES, M. A. F.; LUCHINI, L. C.; ANDRÉA, M. M. Monitoramento de risco ambiental de Agrotóxicos: princípios e recomendações. Documentos 42. EMBRAPA: CNPMA, Jaguariúna, p. 29, 2004. Disponível em: https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPMA/5810/1/documentos_42.pdf. Acesso em: 10 nov. 2021.

STACKELBERG, P. E; FURLONG, E. T; MEYER, M. T; ZAUGG, S. D; HENDERSON, A. K; REISSMAN, D. B. Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant. **Science Of The Total Environment**, [S.l.], v. 329, n. 1-3, p. 99-113, ago. 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.03.015>. Acesso em: 27 mar. 2022.

STACKELBERG, P. E.; GIBBS, J.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; LIPPINCOTT, R. L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Science Of The Total Environment**, [S.l.], v. 377, n. 2-3, p. 255-272, mai 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.01.095>. Acesso em: 27 mar. 2022.

STANGROOM, S.J.; MACLEOD, C.L.; LESTER, J.N.. Photosensitized transformation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxy acetic acid (MCPA) in water. **Water Research**, [S.L.], v. 32, n. 3, p. 623-632, 1 mar. 1998. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(97\)00268-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(97)00268-6). Acesso em: 27 mar. 2022.

SU, L.; SIVEY, J. D.; DAI, N. Emerging investigator series: sunlight photolysis of 2,4-D herbicides in systems simulating leaf surfaces. **Environ. Sci.: Processes Impacts**, [S.l.], v. 20, n. 8, p. 1123-1135, jun. 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C8EM00186C>. Acesso em: 27 mar. 2022.

TAVELLA, L. B; SILVA, I. N; FONTES, L. O; DIAS, J. R. M; SILVA, M. I. L. O uso de agrotóxicos na agricultura e suas consequências toxicológicas e ambientais. **ACSA-Agropecuária Científica no Semi-Árido**. [s.l.], v. 7, n. 2, p. 06-12, 2011. Disponível em: <http://revistas.ufcg.edu.br/acsa/index.php/ACSA/article/view/135/pdf>. Acesso em: 14 oct. 2021.

TEIXEIRA, M. C; DUQUE, P; SÁ-CORREIA, I. Environmental genomics: mechanistic insights into toxicity of and resistance to the herbicide 2,4-D. **Trends In Biotechnology**. [S.L.], v.25, n. 8 p. 363-370. ago. 2007. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167779907001400?via%3Dihub>. Acesso em: 08 set. 2021.

TU, M; HURD, C; RANDALL, J.M. Weed Control Methods Handbook: Tools & Techniques for Use in Natural Areas. All U.S. Government Documents (Utah Regional Depository). abr. 2001. 220 p. Disponível em: <https://digitalcommons.usu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1532&context=govdocs>. Acesso em: 06 out. 2021.

TOMIYASU, H; FUKUTOMI, H; GORDON, G. Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. **Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 24, n. 19, p. 2962-2966, set. 1985. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ic00213a018>. Disponível em: [doi/pdf/10.1021/ic00213a018](https://doi.org/10.1021/ic00213a018). Acesso em: 22 mar. 2022.

UMAR, M; RODDICK, F; FAN, L; AZIZ, H. A. Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater – A review. **Chemosphere**, [S.L.], v. 90, n. 8, p. 2197-2207, fev. 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.090>. Acesso em: 22 mar. 2022.

USA - United States. Connecticut Department of Energy and Environmental Protection. (org.). **Contaminants of Emerging Concern**. 2021. Disponível em: <https://portal.ct.gov/DEEP/Remediation--Site-Clean-Up/Contaminants-of-Emerging-Concern/Contaminants-of-Emerging-Concern#:~:text=According%20to%20EPA%2C%20an%20emerging,lack%20of%20published%20health%20standards>. Acesso em: 01 abr. 2021.

VIEIRA, E. M; PRADO, A. G. S do; LANDGRAF, M. D; REZENDE, M. O. O. Estudo da adsorção/dessorção do ácido 2,4 diclorofenoxiacético (2,4d) em solo na ausência e presença de matéria orgânica. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 22, n. 3, p. 305-308, jun. 1999. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40421999000300002>. Acesso em: 11 set. 2021.

WALTERS, J. Environmental fate of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. **Department of pesticide regulations, Sacramento, CA**, v. 18, 1999. Disponível em: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/24-d.pdf>. Acesso em: 02 out. 2021.

WANG, J; CHEN, H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: recent advances and perspective. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 704, p. 135249, fev. 2020. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135249>. Acesso em: 17 nov. 2021.

WENG, H; YANG, Y; ZHANG, C; CHENG, M; WANG, W; SONG, B; LUO, H; QIN, D; HUANG, C; QIN, F; LI, K. Insight into FeOOH-mediated advanced oxidation processes for the treatment of organic polluted wastewater. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 453, p. 139812, fev. 2023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2022.139812>. Acesso em: 19 fev. 2023.

WU, Y; DAI, C; NIE, Y; TIAN, X; YANG, C. Effect of morphology especially leaf-like morphology on surface Fe²⁺ content of α -Fe₂O₃ in photo-assisted fenton-like degradation of organic contaminants. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 663, p. 131116, abr. 2023. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131116>. Acesso em: 22 fev. 2023.

WU, J. J.; WU, C.C ; MA, H. W; CHANG, C. C. Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. **Chemosphere**, [S.l.], v. 54, n. 7, p. 997-1003, fev. 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2003.10.006>. Acesso em: 25 mar. 2022.

XIAO, Q; XUAN, X; BOCZKAJ, G; YOON, J. Y; SUN, X. Photolysis for the Removal and Transformation of Pesticide Residues During Food Processing: A State-of-the-Art Minireview. **Frontiers In Nutrition**, [S.L.], v. 9, 19 maio 2022. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3389/fnut.2022.888047>. Acesso em: 11 jun. 2022

ZHENG, Jianming; GAO, Zhanqi; HE, Huan; YANG, Shaogui; SUN, Cheng. Efficient degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by iron ore tailing Fenton-like process. **Chemosphere**, [S.L.], v. 150, p. 40-48, maio 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.001>. Acesso em: 31 maio 2023.