



FELIPE DA SILVA MARTINHO

**REMOÇÃO DOS HERBICIDAS 2,4-D E PICLORAM
UTILIZANDO CATALISADORES A BASE DE BIOCARVÃO E
DIÓXIDO DE TITÂNIO**

**LAVRAS - MG
2024**

FELIPE DA SILVA MARTINHO

**REMOÇÃO DOS HERBICIDAS 2,4-D E PICLORAM UTILIZANDO
CATALISADORES A BASE DE BIOCARVÃO E DIÓXIDO DE TITÂNIO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para obtenção do título de Mestre.

Professor Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Orientador

Dra. Jenaina Ribeiro Soares
Coorientadora

**LAVRAS - MG
2024**

Martinho, Felipe da Silva.

Remoção dos herbicidas 2,4-D e picloram utilizando catalisadores a base de biocarvão e dióxido de titânio / Felipe da Silva Martinho. - 2024.

98 p. : il.

Orientador(a): Guilherme Max Dias Ferreira.

Coorientador(a): Jenaina Ribeiro Soares.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2024.

Bibliografia.

1. Remediação. 2. Fotocatálise. 3. Adsorção. I. Ferreira, Guilherme Max Dias. II. Soares, Jenaina Ribeiro. III. Título.

FELIPE DA SILVA MARTINHO

**REMOÇÃO DOS HERBICIDAS 2,4-D E PICLORAM UTILIZANDO
CATALISADORES A BASE DE BIOCARVÃO E DIÓXIDO DE TITÂNIO**

**REMOVAL OF 2,4-D AND PICLORAM HERBICIDES USING BIOCHAR AND
TITANIUM DIOXIDE BASED CATALYSTS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração em Química/Bioquímica, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 30 de setembro de 2024
Dra. Nayara Teodoro do Prado Martins - UFLA
Dr. Edmar Isaias de Melo - UFU

Professor Dr. Guilherme Max Dias Ferreira
Orientador

Dra. Jenaina Ribeiro Soares
Coorientadora

**LAVRAS - MG
2024**

RESUMO

Os herbicidas são amplamente utilizados no controle de plantas invasoras, mas seus resíduos e produtos de degradação podem contaminar o ambiente, afetando tanto organismos não-alvo quanto a biodiversidade. Entre esses compostos, o 2,4-D e o picloram tem recebido destaque devido à sua toxicidade, persistência no solo e alta mobilidade, tornando imprescindível o desenvolvimento de métodos eficientes para sua remoção de solos, água e sedimentos. Os fotocatalisadores de TiO_2 , por exemplo, fornecem descontaminação rápida e eficiente de matrizes contaminadas por pesticidas. Entretanto, enfrentam problemas relacionados à recuperação e eficiência catalítica considerável apenas sob irradiação ultravioleta. Nesse sentido, materiais à base de carbono, como os biocarvões, têm recebido atenção especial na formação de catalisadores combinados com fotocatalisadores, como o TiO_2 , melhorando a performance de remoção de contaminantes e favorecendo o reuso do material. Nesse contexto, este trabalho avalia a utilização de biocarvões oriundos de bagaço de cana-de-açúcar obtidos em diferentes temperaturas de pirólise como materiais suportes para o TiO_2 na remoção dos herbicidas 2,4-D e picloram de meio aquoso. O catalisador de melhor desempenho de remoção para os herbicidas (BDT900) foi preparado pela mistura do biocarvão obtido na temperatura de 900 °C (BC900) com o TiO_2 . Para este catalisador, a microscopia eletrônica de varredura revelou a impregnação de TiO_2 sobre as cavidades na superfície do biocarvão. A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier mostrou a formação de ligações C=C associadas a anéis aromáticos no biocarvão, resultantes das estruturas gráficas geradas durante o processo de pirólise em condições de alta temperatura. O uso de banho ultrassônico no preparo do catalisador mostrou-se eficaz em aumentar a capacidade de adsorção do biocarvão, devido à desobstrução de poros e cavidades da estrutura carbonácea. Isso contribuiu para que a adsorção dominasse sobre os processos fotocatalíticos de remoção na primeira hora de aplicação do material sob a incidência de radiação UV-C. Os estudos cinéticos de degradação do picloram e 2,4-D pelo BDT900 mostraram uma eficiência de remoção superior a 89% em um período de 6 horas sob incidência de luz UV-C. A mistura dos sólidos precursores BC900 (após sonicação) + TiO_2 apresentou uma capacidade de remoção global dos herbicidas semelhante à obtida pelo catalisador BDT900, sugerindo pouco sinergismo na ação do BDT900 em relação ao processo de fotodegradação. Entretanto, a extensão dos processos adsorptivos e fotocatalíticos foram alteradas devido aos efeitos de alteração no número de sítios de adsorção e alteração na absorção efetiva de luz pelo fotocatalisador. Por outro lado, o reuso do catalisador foi favorecido em relação ao da mistura de precursores, com facilidade no processo de separação do material por decantação. Essas descobertas mostram o potencial do BDT900 como excelente material adsorvente e fotocatalisador para a remediação de água contaminada com 2,4-D e picloram.

Palavras-chave: Remediação; Fotocatálise; Adsorção; Fotodegradação.

ABSTRACT

Herbicides are widely used for controlling invasive plants, but their residues and degradation products can contaminate the environment, affecting non-target organisms and biodiversity. Among these compounds, 2,4-D and picloram stand out due to their toxicity, persistence in soil, and high mobility, making the development of efficient methods for their removal from soil, water, and sediments essential. TiO₂ photocatalysts, for example, provide rapid and efficient decontamination of matrices contaminated with pesticides. However, they face challenges related to recovery and significant catalytic efficiency only under ultraviolet irradiation. In this context, carbon-based materials, such as biochars, have gained special attention in the development of catalysts combined with photocatalysts like TiO₂, improving contaminant removal performance and facilitating material reuse. This study evaluates the use of biochars derived from sugarcane bagasse obtained at different pyrolysis temperatures as support materials for TiO₂ in the removal of 2,4-D and picloram herbicides from aqueous media. The catalyst with the best herbicide removal performance (BDT900) was prepared using the biochar BC900, obtained at 900 °C. For this catalyst, scanning electron microscopy revealed the impregnation of TiO₂ into the cavities on the biochar surface. Fourier-transform infrared spectroscopy indicated the formation of C=C bonds associated with aromatic rings in the biochar, resulting from graphitic structures generated during the high-temperature pyrolysis process. The use of ultrasonic treatment during catalyst preparation effectively increased the biochar's adsorption capacity by clearing pores and cavities in the carbonaceous structure. This enhancement contributed to adsorption dominating over photocatalytic removal processes during the first hour of catalyst application under UV-C irradiation. Kinetic studies on picloram and 2,4-D degradation using the BDT900 catalyst demonstrated a removal efficiency exceeding 89% within 6 hours under UV-C light. The mixture of BC900 precursors (after sonication) + TiO₂ showed a global herbicide removal capacity similar to that of the BDT900 catalyst, suggesting limited synergy in the catalyst formation regarding the photodegradation process. However, the extent of adsorptive and photocatalytic processes was altered due to changes in the number of adsorption sites and the effective light absorption by the photocatalyst. On the other hand, the reuse of the catalyst was more favorable than the mixture, given the ease of material decantation. These findings highlight the potential of BDT900 as an excellent adsorbent and photocatalyst for remediating water contaminated with 2,4-D and picloram.

Keywords: Remediation; Photocatalysis; Adsorption; Photodegradation.

INDICADORES DE IMPACTO

O trabalho apresenta uma alternativa sustentável e eficiente para a remediação de águas contaminadas com herbicidas 2,4-D e picloram, utilizando um catalisador baseado em biocarvão (BC900) combinado com TiO_2 (BDT900). Este material demonstrou remoção superior a 89% dos herbicidas em 6 horas sob radiação UV-C, indicando sua alta eficiência em processos combinados de adsorção e fotocatalise. O uso de biocarvões oriundos de bagaço de cana-de-açúcar, um resíduo abundante da agroindústria, como suporte para o TiO_2 promoveu o reaproveitamento de resíduos, contribuindo para a economia circular. A preparação do material com o uso de banho ultrassônico melhorou sua capacidade adsortiva ao desobstruir poros no biocarvão. Além disso, o material apresentou vantagens em termos de recuperação e reuso, com facilidade na separação por decantação, o que reforça sua aplicabilidade prática. Os resultados possuem impactos tecnológicos significativos ao propor uma solução inovadora e acessível para o tratamento de águas contaminadas, alinhando-se aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), como o ODS 6 (Água Potável e Saneamento) e o ODS 12 (Consumo e Produção Responsáveis). Socialmente, o uso do compósito pode beneficiar comunidades rurais e urbanas expostas a contaminantes, reduzindo os riscos à saúde humana e ao meio ambiente. Do ponto de vista econômico, o aproveitamento de resíduos agrícolas contribui para a redução de custos na produção do material, enquanto culturalmente o trabalho promove a conscientização sobre a importância da sustentabilidade e da inovação no enfrentamento de problemas ambientais. Essas características destacam o potencial do BDT900 como uma ferramenta estratégica na mitigação de impactos ambientais e na promoção da qualidade de vida em territórios vulneráveis.

IMPACT INDICATORS

The work presents a sustainable and efficient alternative for the remediation of water contaminated with the herbicides 2,4-D and picloram, using a biochar-based composite (BC900) combined with TiO_2 (BDT900). This composite demonstrated removal rates exceeding 89% of the herbicides within 6 hours under UV-C radiation, indicating its high efficiency in combined adsorption and photocatalysis processes. The use of biochar derived from sugarcane bagasse, an abundant agro-industrial residue, as a support for TiO_2 promoted waste reuse, contributing to the circular economy. The preparation of the composite using ultrasonic treatment improved its adsorptive capacity by unblocking pores. Moreover, the material showed advantages in terms of recovery and reuse, with easy separation via decantation, reinforcing its practical applicability. The results have significant technological impacts by proposing an innovative and accessible solution for the treatment of contaminated water, aligning with the Sustainable Development Goals (SDGs), such as SDG 6 (Clean Water and Sanitation) and SDG 12 (Responsible Consumption and Production). Socially, the use of the composite can benefit rural and urban communities exposed to contaminants, reducing risks to human health and the environment. Economically, the reuse of agricultural residues contributes to cost reductions in material production, while culturally, the work raises awareness about the importance of sustainability and innovation in addressing environmental challenges. These characteristics highlight the potential of BDT900 as a strategic tool in mitigating environmental impacts and promoting quality of life in vulnerable territories.

A Deus,
OFEREÇO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ter me concedido sabedoria para agir nos momentos em que pensei em desistir e por ter me mantido de pé nas inúmeras ocasiões em que me questionei. Sem Ti, nada seria possível.

Ao Guilherme Max Dias Ferreira, por todos os ensinamentos. Você é a peça fundamental para o meu desenvolvimento ao longo de toda a minha trajetória acadêmica. Serei eternamente grato por tudo que fez por mim. A você, expresso todo meu respeito, admiração e carinho.

Ao Laboratório de Química Inorgânica, em especial ao professor Fabiano, pelas análises espectrofotométricas e por toda a ajuda durante o desenvolvimento do meu trabalho.

Aos professores Edmar Isaias de Melo, Nayara Teodoro do Prado Martins, Jonas Leal Neto e Gabriel Max Dias Ferreira, por aceitarem meu convite e por fazerem parte desse momento tão especial para mim.

Ao meu pai Antony, por sempre ter me apoiado nos estudos. A base sólida que você construiu em minha educação me ensinou a enfrentar os desafios com coragem e determinação.

À minha mãe Hilânia, pilar fundamental da minha formação como ser humano. Sua existência me ensinou o que é resiliência.

À Ruliane, por todo companheirismo. Sua forma de encarar a vida, trouxe a leveza que faltava na minha.

À Universidade Federal de Lavras, ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica por permitirem a concretização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de estudos. O presente trabalho também foi realizado com apoio da Coordenação de Apoio de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – BRASIL (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq 407799/2022-2; 406474/2021-4; 309999/2022-7) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG APQ-01134-23; RED-00161-23) pelo auxílio financeiro para execução deste projeto.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras e a Finep, Fapemig, CNPq e Capes pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo MEV e EDS.

À Central de Análises e Prospecção Química (CAPq) pelas análises de TGA.

Ao Laboratório Multiusuário de Análises Instrumentais da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Lavras (LABMAI/EENG/UFLA) pela realização das análises FTIR.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	16
2.1	Objetivo Geral.....	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	REFERENCIAL TEÓRICO	17
3.1	Herbicidas.....	17
3.1.1	Mercado e regulamentações.....	19
3.1.2	2,4-D e picloram: toxicidade e problemas ambientais.....	22
3.2	Métodos de remoção e degradação de herbicidas.....	25
3.2.1	Materiais avançados na remoção/degradação de herbicidas.....	27
3.2.1.1	Biocarvões.....	29
3.2.2	Biocarvões como suporte para fotocatalisadores.....	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1	Materiais	35
4.2	Produção dos catalisadores	35
4.3	Métodos de caracterização dos materiais	37
4.3.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier	37
4.3.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).....	37
4.3.3	Termogravimetria Analítica (TGA).....	37
4.3.4	Difração de Raios-X (DRX)	38
4.3.5	Ponto de carga zero dos catalisadores	38
4.4	Ensaio de remoção dos herbicidas	38
4.4.1	Ensaio de adsorção	38
4.4.2	Ensaio de fotodegradação.....	39
4.4.2.1	Ensaio de fotodegradação dos herbicidas picloram e 2,4-D.....	39
4.4.2.2	Estudos de recuperação e reuso do fotocalisador	41
5	RESULTADOS	43
5.1	Fotólise do picloram e 2,4-D sob radiação UV-C	43
5.2	Ensaio preliminares de adsorção e fotocatalise	46
5.2.1	Efeito fotocatalítico do TiO ₂	46
5.2.2	Efeito da temperatura de pirólise sobre a capacidade adsorativa dos herbicidas.....	48
5.2.3	Desempenho de remoção/degradação dos catalisadores BDTX.....	49

5.3	Caracterização dos materiais.....	51
5.3.1	Análise de FTIR	51
5.3.2	pHPCZ.....	52
5.3.3	TGA.....	54
5.3.4	MEV	56
5.3.5	EDS	59
5.3.6	DRX.....	60
5.4	Efeito da metodologia de preparo do catalisador sobre as propriedades adsorptivas do biocarvão.....	61
5.5	Cinética de fotocatalise	63
5.5.1	Remoção de 2,4-D	63
5.5.2	Cinética de fotocatalise do picloram	70
5.6	Reuso dos catalisadores	77
6	CONCLUSÃO.....	83
	REFERÊNCIAS.....	84

1 INTRODUÇÃO

Os pesticidas são compostos químicos utilizados na agricultura para controlar pragas agrícolas que podem ser destrutivos para as mais diferentes culturas (Trivedi *et al.*, 2019). Nesse contexto, os herbicidas têm sido amplamente empregados para o controle químico de plantas invasoras, que podem causar danos significativos às culturas se multiplicadas de maneira descontrolada. Os efeitos negativos da sua presença em lavouras incluem a competição que exercem por recursos limitados, aumento do custo de produção, dificuldade de colheita, depreciação da qualidade do produto, hospedagem de pragas e doenças, e diminuição do valor comercial das áreas cultivadas. Estima-se que as perdas ocasionadas pelas plantas invasoras podem chegar a mais de 90%, sendo estas perdas em média de 13 a 15% na produção de grãos (EMBRAPA, 2023). Dessa forma, o uso de herbicidas no controle de plantas invasoras torna-se indispensável, representando mais de 50% dos produtos fitossanitários utilizados na agricultura do Brasil.

No entanto, o elevado consumo de herbicidas pelo setor agrícola, que totalizou 719,5 mil toneladas de ingredientes ativos em 2021, apresenta sérios desafios ambientais. Vários desses produtos contêm princípios ativos que possuem longa meia-vida, alta mobilidade e estabilidade química nos solos, o que resulta em sua disseminação em diversas matrizes ambientais, incluindo corpos hídricos. Como consequência, surgem efeitos adversos em organismos não-alvo, gerando inúmeros danos à biodiversidade em geral. Além disso, o aumento dos níveis de herbicidas nocivos acumulados nas culturas e forragens afeta negativamente a saúde humana e dos animais de produção. Determinados herbicidas, como o picloram e o 2,4-D, têm sido associados a potenciais riscos à saúde, podendo ser considerados carcinogênicos e biotóxicos para os organismos vivos (Salla *et al.*, 2019). Em particular, o 2,4-D tem sido vinculado ao desenvolvimento de doenças neurodegenerativas, como o Parkinson e até mesmo ao autismo, conforme apontado por Tanner *et al.* (2009) e Román (2007) em seus estudos.

Para solucionar esses problemas, diversas técnicas têm sido aplicadas na remoção de herbicidas da água, incluindo a degradação fotocatalítica (Golshan *et al.*, 2018) e a adsorção (Boruah *et al.*, 2017). A adsorção, em particular, tem se destacado por sua ampla utilização devido à sua praticidade e custo acessível (Mojiri *et al.*, 2020). Entre os materiais adsorventes disponíveis, os biocarvões têm despertado interesse na comunidade científica, dada sua capacidade única de melhorar a qualidade do solo e de atuar na remoção de pesticidas nesses

ambientes (de Souza e Ferreira, 2024). Essa dupla funcionalidade torna os biocarvões uma opção promissora para a mitigação dos problemas associados aos herbicidas, contribuindo para a proteção dos recursos hídricos e a preservação da saúde humana e dos ecossistemas.

No entanto, os métodos convencionais de adsorção apresentam algumas limitações na remoção de pesticidas, como a baixa capacidade de adsorção, seletividade limitada e regeneração ineficiente dos adsorventes, o que impulsiona a comunidade científica a desenvolverem materiais funcionalizados avançados (Rasheed *et al.*, 2021). Essas modificações têm impacto direto nas propriedades do biocarvão, ampliando sua aplicabilidade para uma vasta gama de poluentes (Hamid *et al.*, 2022). Assim, o desenvolvimento de fotocatalisadores que utilizam tecnologia verde oferecem uma abordagem ecológica e econômica para degradar pesticidas. Entre os fotocatalisadores conhecidos, o dióxido de titânio (TiO_2) se destaca por sua estabilidade e capacidade de degradar diversos poluentes orgânicos quando exposto à luz (Fujishima *et al.*, 2000). No entanto, uma limitação significativa do TiO_2 é sua ativação restrita à presença de luz ultravioleta (Shan *et al.*, 2020; Xie *et al.*, 2019). Além disso, o processo de recuperação do TiO_2 apresenta desafios consideráveis, uma vez que pode envolver múltiplas etapas, como autoclavagem, decantação assistida por gravidade e centrifugação. Cada uma dessas etapas pode acarretar complicações, incluindo a recuperação incompleta do catalisador, o risco de contaminação adicional e a redução da fotoatividade dos fotocatalisadores de TiO_2 durante o reuso (Fernández-Ibáñez *et al.*, 2003; Bockenstedt *et al.*, 2021).

Para superar essa limitação e aprimorar o tratamento de efluentes, esforços têm sido direcionados para incorporar fotocatalisadores ativos de TiO_2 em matrizes duráveis e ecologicamente corretas. Nesse contexto, a impregnação de dióxido de titânio em biocarvões surge como uma abordagem atrativa, combinando as propriedades fotocatalíticas do primeiro com a capacidade adsorptiva do segundo em um efeito que pode ser sinérgico. Estudos têm demonstrado que os compósitos (materiais formados pela combinação de dois ou mais componentes distintos que, juntos, apresentam propriedades aprimoradas em relação aos materiais precursores) de biocarvão- TiO_2 apresentam propriedades superiores em termos de atividades ópticas, elétricas, mecânicas e térmicas, graças aos efeitos sinérgicos do biocarvão e do TiO_2 (Lisowski *et al.*, 2018). Compósitos formados por biocarvões e TiO_2 (biocarvão@ TiO_2) têm sido reportados por sua eficiência na remoção de diversas classes de poluentes. Entre esses poluentes, destacam-se corantes provenientes da indústria têxtil em águas residuais (Fazal *et al.*, 2020; Lu *et al.*, 2019), bactérias como *Escherichia coli* em águas pluviais (Xie *et al.*, 2022), herbicidas como o glifosato em sistemas aquosos (Le *et al.*, 2021) e fármacos, como o diclofenaco (Lazarotto *et al.*, 2020). Portanto, a estratégia de se utilizar biocarvões

como suporte para TiO_2 mostra-se promissora para mitigar os desafios da poluição por herbicidas e elevar o desempenho dos materiais no tratamento de efluentes, proporcionando uma solução eficaz e ambientalmente sustentável para a remoção e degradação destes compostos.

É importante esclarecer que o termo compósito é utilizado em diversas referências na literatura referindo-se a catalisadores que empregam o biocarvão como suporte para o TiO_2 . Em muitos desses trabalhos, o termo é adotado mesmo sem a comprovação da existência de propriedades aprimoradas da mistura de materiais em relação aos materiais isolados, sendo assim aplicado de forma generalizada para descrever materiais combinados. Neste trabalho, o termo catalisador foi preferido à compósito, onde o biocarvão foi utilizado como suporte para o TiO_2 , e os resultados são discutidos à luz da interação entre os dois materiais, mantendo o foco nas suas aplicações como catalisador.

Nas pesquisas voltadas para a remoção e degradação de herbicidas em meio aquosos, apesar de o dióxido de titânio se destacar como um fotocatalisador eficaz (Fiorenza *et al.*, 2020; Marien *et al.*, 2019), até a data de publicação dessa dissertação nenhum trabalho utilizando catalisador a base de biocarvão e TiO_2 na degradação de picloram e 2,4-D foi publicado. Além disso, apesar dos avanços na utilização desses catalisadores para outros tipos de contaminantes, a literatura científica quase que em sua totalidade não compara a capacidade de remoção/degradação dos catalisadores em relação ao desempenho de seus precursores, sendo ainda pouco conhecido o mecanismo sinérgico, caso ele exista, pelo qual tais materiais têm recebido atenção. Essa escassez de trabalhos que reportam esse efeito comparativo, sinaliza uma importante lacuna de pesquisa que pode ajudar no design de novos materiais funcionais para remoção/degradação de herbicidas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar o desempenho de catalisadores baseados na mistura entre biocarvão obtido do bagaço de cana-de-açúcar e dióxido de titânio para a adsorção e fotodegradação dos herbicidas 2,4-D e picloram.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar sem tratamento em diferentes temperaturas de pirólise, e seus catalisadores com dióxido de titânio, utilizando o método de ultrassom.
- Caracterizar os materiais obtidos utilizando análise espectroscópica vibracional na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA), difração de raios-X (DRX) e análises químicas para determinação do ponto de carga zero (PCZ);
- Avaliar o potencial de remoção e/ou fotodegradação dos herbicidas 2,4-D e picloram pelos materiais obtidos;
- Realizar estudos cinéticos de adsorção/fotodegradação dos herbicidas 2,4-D e picloram pelos materiais de melhor desempenho;
- Avaliar a capacidade de reuso do material após vários ciclos de aplicação na adsorção/fotodegradação.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Herbicidas

Os pesticidas são compostos químicos utilizados no setor agrícola para matar, repelir e controlar pragas, incluindo fungos, roedores, insetos e ervas daninhas (Trivedi *et al.*, 2019). Essas pragas podem ser destrutivas às culturas se multiplicadas de maneira descontrolada em terrenos agrícolas. Na cana-de-açúcar, por exemplo, a presença de plantas daninhas foi confirmada na redução do teor de matéria fresca e açúcar da cultura em até 80% (Carneiro *et al.*, 2020). A intensa interferência causada pelas plantas invasoras nas lavouras requer a adoção de manejo integrado por meio de métodos culturais, físicos, mecânicos e químicos para garantir que o máximo potencial de produtividade da cultura seja obtido. Portanto, os pesticidas são apreciados para descartar ou controlar pragas em áreas de terras cultivadas, melhorando assim a produtividade das culturas e, portanto, elevando o padrão de vida da população mundial em relação à disponibilidade de alimentos (Sanches-Neto *et al.*, 2021).

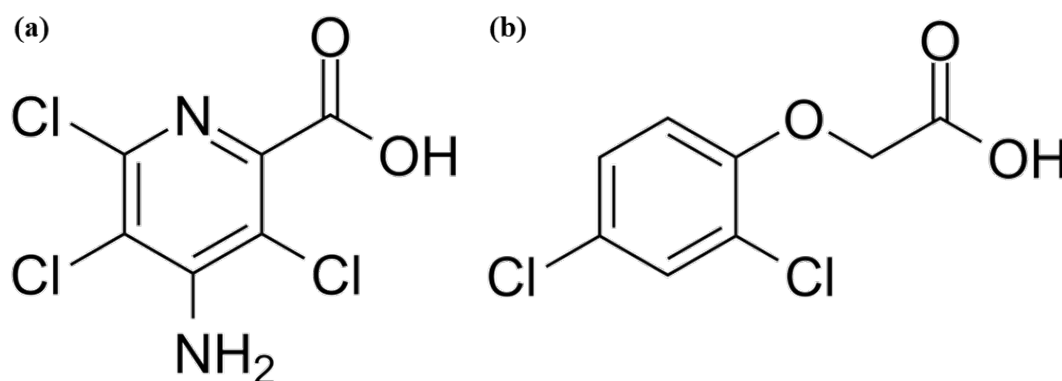
Com base na natureza das espécies alvo, os pesticidas podem ser classificados em fungicidas, raticidas, herbicidas e inseticidas (Foong *et al.*, 2020). Dentre eles, os inseticidas e herbicidas são os mais reconhecidos e utilizados, que compartilham 29,5 e 47,5% respectivamente, do consumo total de agrotóxicos (Rana *et al.*, 2021). O comportamento desses agroquímicos no ambiente é um fenômeno dinâmico e informações detalhadas sobre as reações químicas (degradação química, volatilização, lixiviação, bioacumulação) permanecem deficientes. Esses compostos podem atingir poços, córregos, rios e lagos ou lixiviar através do solo com a capacidade de alcançar e contaminar as águas subterrâneas (Gunti *et al.*, 2020). O uso de herbicidas tem preocupado a comunidade científica, devido à capacidade de alguns desses compostos apresentarem alta persistência, mobilidade e propriedades não biodegradáveis para o ambiente, além de potencial atividade carcinogênica e de desregulador endócrino para o corpo humano, mesmo em baixas concentrações (Cheng *et al.*, 2022).

Entre os herbicidas em uso, o ácido piridinocarboxílico (ácido 4-amino-3,5,6-tricloropiridina-2-carboxílico), conhecido comercialmente como picloram, tem despertado a atenção devido seu amplo uso no controle de ervas daninhas em culturas como do trigo, cevada, cana-de-açúcar, aveia, milho e arroz (Barros *et al.*, 2021). Este é um produto químico orgânico sintético que pertence à família das piridinas, possuindo um caráter aniônico no pH da maioria dos solos e ambientes aquáticos ($pK_a \approx 2,3$), o que faz com que a sua adsorção pelas partículas do solo seja muito baixa. Consequentemente, o picloram tem uma mobilidade de solo

extremamente alta e tem sido classificado como um herbicida com alto potencial de lixiviação (Marco-Brown *et al.*, 2014).

Outro herbicida que tem despertado a atenção da comunidade científica é o 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético). Devido ao baixo custo, a fácil disponibilidade e a alta atividade herbicida, o 2,4-D é considerado por uma parcela significativa de agricultores como um agroquímico versátil para o controle de diversos tipos de plantas daninhas (Liang *et al.*, 2022). Sua ampla aplicação associada à sua alta capacidade de lixiviação, biotoxicidade e possível atividade carcinogênica, resulta em diversos impactos negativos à saúde animal e humana, estando presente na lista prioritária de poluentes da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA). A estrutura molecular das formas protonadas dos herbicidas picloram e 2,4-D é apresentada na Figura 1.

Figura 1- Representação das estruturas moleculares dos herbicidas picloram (a) e 2,4-D (b)



Fonte: Sigma-aldrich (2023).

A frequência no uso dos herbicidas picloram e 2,4-D e suas capacidades de mobilidade no perfil do solo aumentam os riscos ambientais de contaminação das águas subterrâneas e, consequentemente, ameaçam a saúde humana e o ecossistema. Portanto a contaminação das águas subterrâneas apresenta riscos potenciais para a saúde humana e os ecossistemas, visto que a exposição ao herbicida pode estar associada a doenças crônicas, como câncer, imunidade disfuncional e distúrbios neurodegenerativos (Barros *et al.*, 2021). O mesmo cenário se aplica ao 2,4-D, uma vez que aplicado diretamente no solo ou pulverizado nas culturas, atinge facilmente os corpos d'água, seja por escoamento superficial, infiltração, lixiviação ou percolação do solo, tornando-se um problema de cunho ambiental e de saúde humana (Zuanazzi *et al.*, 2020).

A remoção e degradação de herbicidas é um processo importante que influencia no destino dos produtos químicos em ambientes de solo e água. Além disso, são produtos químicos com alta mobilidade, podendo lixiviar para águas superficiais e subterrâneas, representando ameaças potenciais para organismos não visados (Yavari *et al.*, 2019). Esses fatores tornam necessário a contenção/inativação dos herbicidas, visto seus prováveis riscos para o meio ambiente e organismos vivos.

3.1.1 Mercado e regulamentações

Considerando o exposto na seção anterior, informações sobre as quantidades de agrotóxicos usados e suas tendências ao longo do tempo podem auxiliar na tomada de decisões regulatórias, no direcionamento da fiscalização e em decisões sobre investimentos, estudos e pesquisas para registro de alternativas menos impactantes ou mesmo soluções que visem evitar a contaminação de ecossistemas pelos herbicidas.

De acordo com o artigo 41 do Decreto nº 4.074, de 4/1/2002, as empresas de produtos agrotóxicos, componentes e afins registrados no Brasil tem que apresentar anualmente aos órgãos federais competentes pelo controle e fiscalização dessas substâncias, relatórios sobre as quantidades produzidas, importadas, exportadas e comercializadas destes produtos (IBAMA, 2022). Esses relatórios permitem o acompanhamento de natureza comercial, por tipo de ingrediente ativo e classe de uso no controle de pragas e doenças na agricultura, além de subsidiar a realização de estudos e as tomadas de decisões.

A Lei Federal nº 7.802/1989 estabelece que os agrotóxicos somente poderão ser produzidos, manipulados, importados, exportados, comercializados e utilizados no território nacional se previamente registrados no órgão federal competente, atendidas as diretrizes e exigências dos órgãos federais responsáveis pelos setores de agricultura, saúde e meio ambiente (IBAMA, 2022). Conforme disposto no inciso II, Artigo 7º do Decreto nº 4.074/2002, que regulamenta a referida Lei, cabe ao Ministério do Meio Ambiente realizar a avaliação ambiental dos agrotóxicos, seus componentes e afins, estabelecendo suas classificações quanto ao potencial de periculosidade ambiental (PPA). Por meio do inciso viii artigo 2º do anexo i do decreto nº 8.973/2017, delegou-se ao IBAMA (Instituto Brasileiro de Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) a competência para realizar a análise, registro e controle de agrotóxicos, seus componentes e afins.

O IBAMA, através da combinação de dados de solubilidade, volatilidade, constante de Henry, pressão de vapor, dentre outros, consegue estimar o comportamento dos produtos

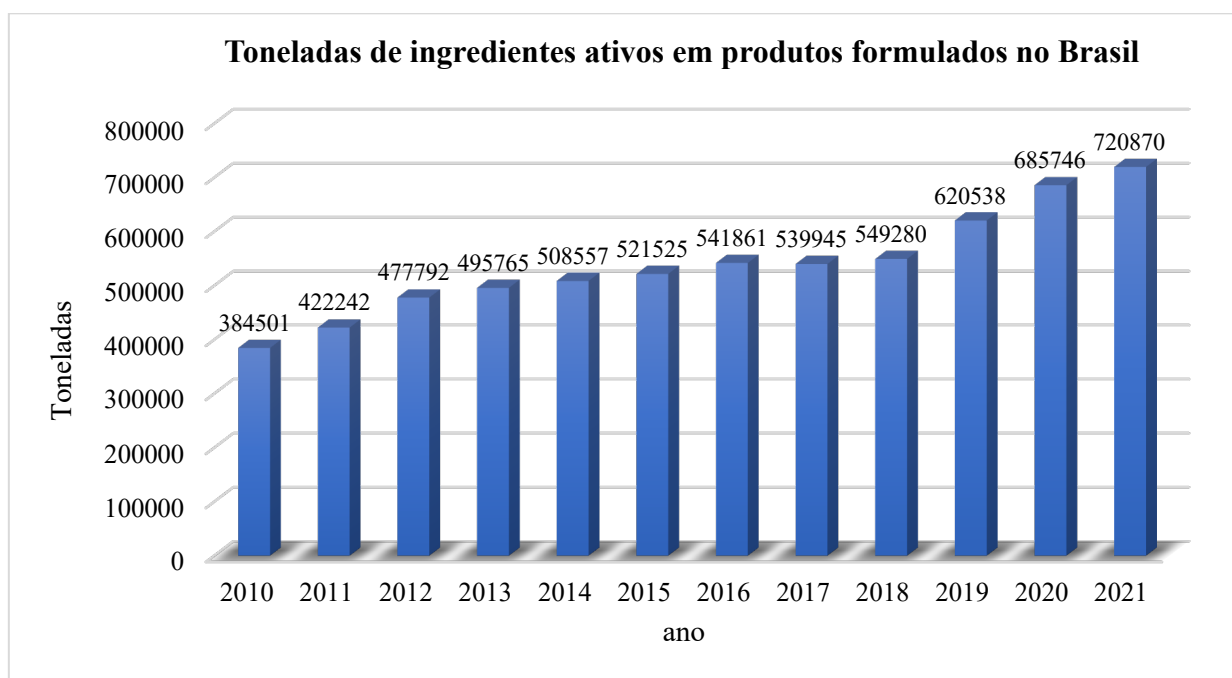
agrotóxicos em diferentes compartimentos ambientais (ar, solo e água) e classificá-los de acordo com o potencial de periculosidade ambiental. Portanto, o sistema de classificação quanto ao PPA consiste num “ranqueamento”, que classifica o agrotóxico como pertencente às seguintes classes: classe i – produto altamente perigoso ao meio ambiente; classe ii – produto muito perigoso ao meio ambiente; classe iii – produto perigoso ao meio ambiente; classe iv – produto pouco perigoso ao meio ambiente. Mediante essa classificação, tanto o herbicida 2,4-D quanto o picloram, recebem a classificação ambiental iii.

De acordo com os dados de 2021, 194 empresas titulares de registro de produtos agrotóxicos enviaram ao IBAMA, os relatórios de Produção, Importação, Comercialização e Exportação de Agrotóxicos, referentes às quantidades produzidas, importadas, exportadas e vendidas desses produtos. Esses relatórios, constituem documentos auto declaratórios a serem entregues semestralmente ao IBAMA, por empresas importadoras, exportadoras, produtoras e formuladoras de agrotóxicos, em atendimento ao artigo 41 do Decreto nº 4.074/2002 (IBAMA, 2022).

Em 2021, a venda total de produtos formulados foi de 720,87 mil toneladas de ingredientes ativos (Figura 2), o que representa um aumento de 5,03% em relação ao ano anterior (686,35 mil toneladas). Contudo, destaca-se que nem todos os produtos que obtiveram registro são de fato comercializados. Em 2021, do total de 2.962 Produtos Formulados, apenas 1.379 (46,56%) produtos foram comercializados e 1.510 (50,98%) produtos não foram movimentados (zero produção, importação, exportação, vendas) (IBAMA, 2022).

Para os produtos “Químicos e Bioquímicos”, as vendas em 2021 foram de 719,5 mil toneladas de ingredientes ativos, dos quais 407,46 mil toneladas compõem os herbicidas. Dentre os produtos “Químicos e Bioquímicos”, os ingredientes ativos mais comercializados no país foram: glifosato e seus sais; 2,4-D; mancozebe; atrazina; acefato; malationa; cletodim; enxofre e S-metolacoloro (IBAMA, 2022).

Figura 2 – Agrotóxicos comercializados no Brasil entre 2010 e 2021: Toneladas de ingredientes ativos presentes em produtos formulados.



Fonte: IBAMA (2022).

Os herbicidas representam 56,63% dos produtos fitossanitários aplicados durante o plantio de diferentes culturas no Brasil, incluindo o 2,4-D e o picloram (IBAMA, 2021). Os principais mercados para ambos os herbicidas são os países desenvolvidos e em desenvolvimento com vocação agrícola. No Brasil, por exemplo, de acordo com os dados do IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente) o 2,4-D foi o segundo agrotóxico mais vendido no país em 2021 (atrás apenas do glifosato), com 63,18 mil toneladas. Já o picloram comercializou 4,7 mil toneladas como ingrediente ativo (IBAMA, 2022). Nos EUA, o custo anual estimado de comercialização do 2,4-D aproxima-se de 57 milhões de dólares (Zuanazzi *et al.*, 2020). Na China, a produção de 2,4-D em 2010 atingiu a marca de 40.000 toneladas (Liu *et al.*, 2013).

Recentemente, houve um aumento mundial no uso do 2,4-D em culturas de soja, milho e trigo, devido ao desenvolvimento de novas culturas geneticamente modificadas resistentes a esse agrotóxico (Zuanazzi *et al.*, 2020). É importante destacar que as culturas resistentes ao 2,4-D foram registradas pela US-EPA em 2014 (EPA Registration Number 62719-649; Decisão nº 457755), permitindo sua aplicação de forma mais ampla na agricultura. Portanto, por se tratar de uma molécula com alta mobilidade, altamente biotóxica e cancerígena, o 2,4-D está na lista prioritária de poluentes da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (US-EPA) (Freitas *et al.*, 2022). A OMS após investigar as consequências do herbicida 2,4-D, definiu uma concentração

máxima de $70 \mu\text{g L}^{-1}$ na água para consumo (Izanloo *et al.*, 2019). No Brasil, o uso do herbicida 2,4-D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) é permitido, mas com novas restrições para proteger os trabalhadores rurais. A ANVISA estabeleceu limites de exposição e intervalos de segurança entre a aplicação e o reingresso dos trabalhadores nas áreas tratadas, além de limitar a dose máxima de aplicação a $1,7 \text{ kg/hectare}$ em pulverizações manuais. O produto, amplamente utilizado na agricultura, é considerado seguro para o consumo humano, com baixos níveis de resíduos em alimentos e água, porém exige cuidados específicos na aplicação no campo. Para o consumo humano, a quantidade máxima permitida de 2,4-D na água potável é de 30 microgramas por litro ($30 \mu\text{g L}^{-1}$). Esse limite foi estabelecido pela Portaria de Consolidação nº 5/2017 do Ministério da Saúde, que trata dos padrões de potabilidade da água (ANVISA).

No Brasil, o uso do herbicida picloram é regulamentado por um conjunto de legislações que visam garantir a segurança ambiental e à saúde. A Lei nº 7.802/1989, complementada pelo Decreto nº 4.074/2002, estabelece diretrizes para o controle de agrotóxicos, exigindo o registro de cada produto junto ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), além de avaliação toxicológica e ambiental pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). A Instrução Normativa Conjunta ANVISA/IBAMA/SDA nº 2/2008 define os critérios de uso e os limites máximos de resíduos (LMR) de picloram em alimentos. A quantidade permitida para aplicação varia de acordo com a formulação e a cultura agrícola, sendo especificada no rótulo de cada produto, conforme a Instrução Normativa nº 42/2010, com a dose máxima comumente variando entre 240 g e 480 g de ingrediente ativo por hectare. Essas dosagens devem ser rigorosamente seguidas para minimizar os riscos de contaminação ambiental e garantir a segurança no uso agrícola. O limite máximo permitido para o Picloram na água de consumo humano no Brasil é de $400 \mu\text{g L}^{-1}$, conforme regulamentado pela Anvisa e o Ministério da Saúde. Esse valor faz parte das normas que estabelecem os padrões de potabilidade da água, assegurando que a exposição a essa substância não cause danos à saúde pública.

3.1.2 2,4-D e picloram: toxicidade e problemas ambientais

O termo herbicida foi amplamente adotado após a Segunda Guerra Mundial, quando os Estados Unidos da América (EUA) descobriram o 2,4-D, um dos herbicidas mais vendidos e populares das últimas décadas (Girón-Navarro *et al.*, 2021). Atribuído ao seu baixo custo, boa seletividade e eficácia, atualmente o 2,4-D é utilizado em diversas culturas, plantações florestais

e para o cuidado de gramados e jardins no controle de plantas daninhas e gramíneas de folha largas (Njoku *et al.*, 2015). Infelizmente, alguns estudos de impacto ambiental têm encontrado efeitos adversos relacionados ao uso de produtos que contêm 2,4-D.

Uma vez que o 2,4-D é aplicado diretamente no solo ou pulverizado nas culturas, atinge facilmente os corpos d'água (Zuanazzi *et al.*, 2020). Por ser uma molécula de elevada polaridade, o 2,4-D e seus ésteres e aminas são bastante móveis em sistemas aquosos. A sua baixa adsorção pelo solo também é a razão de sua ocorrência generalizada nos ambientes aquosos (Islam *et al.*, 2018). Além disso, pode atingir os corpos d'água por escoamento superficial ou por infiltração, lixiviação e percolação do solo, tornando-se um problema ambiental e de saúde humana (Gaultier *et al.*, 2008; Kearns *et al.*, 2014; Shareef; Shaw, 2008). Destaca-se também que o 2,4-D é uma substância moderadamente persistente no ambiente, com meia-vida entre 20 e 312 dias, dependendo das condições ambientais (Walters, 2011). O elevado consumo de 2,4-D, que é de cerca de 50-100 L (dosagem média 806 g L⁻¹) por hectare, faz com que este seja um dos poluentes de água mais frequentemente detectados (Xu *et al.*, 2020).

Estudos têm demonstrado a capacidade de bioacumulação desse herbicida em organismos não alvos, expostos por um curto período (Fonseca *et al.*, 2008; Kiljanek *et al.*, 2016). Em relação aos efeitos da exposição ao 2,4-D em diferentes organismos, estudos apontam desregulação endócrina (Guerrero-Estévez; López-López, 2016), distúrbios reprodutivos (Pattanasupong *et al.*, 2004), alterações genéticas (Lajmanovich *et al.*, 2015) e efeitos carcinogênicos (Loomis *et al.*, 2015). Em humanos, o 2,4-D tem sido associado ao desenvolvimento de doença neurodegenerativa de Parkinson (Tanner *et al.*, 2009) e autismo (Román, 2007). Segundo a OMS, a dose letal mediana (DL₅₀) de 2,4-D após ingestão oral é em torno de 375 mg kg⁻¹ (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2010). De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer, o 2,4-D está no grupo 2B e é considerado um possível carcinógeno devido a certas observações realizadas em humanos (IARC, 2015). Há também evidências de que esse composto induz estresse oxidativo, causando imunossupressão devido à alta capacidade de absorção tanto após a ingestão quanto inalatória (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2003).

O herbicida picloram é frequentemente utilizado para controlar plantas daninhas, principalmente dicotiledôneas arbustivas ou arbóreas em pastagens (Yang *et al.*, 2021). No entanto, é importante considerar os impactos ambientais associados ao uso desse herbicida. A persistência prolongada do picloram no solo é uma das principais preocupações ambientais. Estudos têm demonstrado que o picloram apresenta um dos maiores períodos de atividade

residual no solo em comparação aos demais herbicidas registrados no Brasil (Santos *et al.*, 2006). Sua persistência prolongada no solo impede o cultivo de diversas espécies agrícolas não seletivas a curto e médio prazo (Procópio *et al.*, 2008). Este herbicida é lentamente metabolizado por microrganismos e pela fotodegradação, resultando em um tempo de meia-vida de aproximadamente 90 dias (Santos *et al.*, 2006), o que significa que seus resíduos podem ser encontrados por até dois ou três anos após a aplicação em uma área (Passos *et al.*, 2018, 2019). Além disso, devido à sua alta solubilidade em água, o picloram é considerado um herbicida com alto risco de contaminação de águas subterrâneas (Franceschi *et al.*, 2019). Estudos indicaram que quanto maior o tempo de permanência do herbicida no solo, maior o risco de contaminação do lençol freático (Bovey; Richardson, 1991).

A exposição excessiva ou inadequada ao herbicida picloram pode ter efeitos adversos à saúde humana. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), a dose de referência aguda (ARFD) para o picloram é de $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso corporal. Essa dose representa a quantidade máxima que pode ser ingerida em curto prazo (24 h) sem causar efeitos agudos significativos. Para a água de consumo humano, o critério derivado para o picloram é de $1,4 \text{ mg L}^{-1}$ ($1400 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), com base na dose de referência de $0,2 \text{ mg kg}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ estabelecida pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 2010). Por sua vez, a União Europeia estabeleceu que a concentração máxima permitida de um agrotóxico individual na água de consumo humano não deve exceder $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (União Europeia, 1998). No contexto brasileiro, a regulamentação da qualidade da água para consumo humano foi atualizada em 2021 pela Portaria GM/MS Nº 888/2021. Essa portaria estabelece os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água. O picloram foi incluído na tabela de padrão de potabilidade para substâncias químicas com risco à saúde. De acordo com essa portaria, o valor máximo permitido de picloram na água destinada ao consumo humano é de $60 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2021).

É importante reconhecer que a maioria dos produtos químicos é composta por formulações que contêm várias substâncias, o que pode afetar significativamente a toxicidade de cada componente. Por isso, é necessário avaliar os efeitos toxicológicos das exposições a misturas químicas para proteger a saúde pública e o meio ambiente. Por exemplo, o Tordon é um herbicida que foi amplamente utilizado como arma química durante a Guerra do Vietnã (Oakes e Pollak, 1999). Este herbicida é composto pelos componentes químicos 2,4-D e picloram na proporção 1:1 em massa. Houve repetidas alegações de homens que serviram na guerra do Vietnã de que eles têm uma incidência aumentada de efeitos reprodutivos adversos como resultado da exposição química àqueles compostos (Oakes *et al.*, 2002).

Apesar dos avanços científicos, pesquisas sobre a toxicidade desses herbicidas em humanos ainda são escassas, o que resulta em incertezas significativas quanto à sua utilização no setor agrícola e seus impactos na saúde humana. Embora existam dados disponíveis sobre as concentrações permitidas desses herbicidas no ambiente, há uma lacuna de conhecimento considerável em relação aos potenciais riscos para a saúde humana.

3.2 Métodos de remoção e degradação de herbicidas

Devido à associação dos herbicidas a diversos impactos ambientais e sua presença constante nos ambientes, exigem-se técnicas de remediação urgentes para estes contaminantes. Nesse cenário, as tendências de pesquisa se concentraram em diferentes abordagens para mitigar os riscos de pesticidas no solo e na água, incluindo remediação química, contenção ou imobilização e biorremediação (Ogura *et al.*, 2021).

Atualmente, os métodos para remover poluentes do ambiente aquático incluem métodos físicos, químicos e biológicos (Crini & Lichtfouse, 2019). Os métodos químicos incluem principalmente os processos oxidativos avançados (POA), tais como ozonólise, Fenton e fotocátalise. No entanto, os POA exigem condições de reação rigorosas, além de apresentarem baixa estabilidade, elevados custos e serem propensos a gerar intermediários tóxicos (Crini & Lichtfouse, 2019). Os métodos biológicos apresentam como desvantagens as baixas capacidades de remoção, além de serem processos demorados e suscetíveis às condições externas do ambiente (Wei *et al.*, 2023). A adsorção, por outro lado, é um método com as vantagens de apresentar baixo custo, simplicidade e insensibilidade a substâncias tóxicas, bem como muitos materiais adsorventes disponíveis para aplicações específicas. Dentre os materiais adsorventes, o mais utilizado na indústria ainda é o carvão ativado. Entretanto, este material sofre com algumas limitações, como, processo de ativação com alto gasto energético, dificuldade de recuperação e pouca estabilidade na reciclagem (Wei *et al.*, 2023).

Dentre as novas tecnologias desenvolvidas para a remediação de contaminantes emergentes, o biocarvão está recebendo crescente atenção devido à sua natureza complexa, heterogênea e alta capacidade adsorptiva para compostos orgânicos (Chacón *et al.*, 2022). O biocarvão é um material sólido negro, rico em carbono resultante da decomposição térmica (pirólise) de biomassa ou material orgânico, incluindo resíduos de culturas, esterco animal, materiais lenhosos (Ogura *et al.*, 2021). Dependendo do tipo de processo térmico ao qual o biocarvão é submetido (lento, rápido, flash) e das condições de pirólise (temperatura, pressão,

tempo, taxa de aquecimento e tipo de biomassa), suas características e rendimentos podem variar drasticamente (Spokas *et al.*, 2009).

Os biocarvões têm demonstrado alta capacidade de adsorver poluentes orgânicos devido a sua natureza aromática, elevada área superficial (200 a 600 m²g⁻¹), volume elevado de microporos e abundância de grupos funcionais polares. Nesse sentido, o biocarvão apresenta potencial para ser utilizado na redução da biodisponibilidade e lixiviabilidade de pesticidas em solos através de adsorção e outros processos físico-químicos (Zhang *et al.*, 2013). Estudos demonstraram que o biocarvão pode ser um material adsorvente eficaz para remoção de uma variedade de herbicidas, incluindo acetocloro, atrazina, ametryn, benzonitrila, diuron e simazina (Cabrera Mesa; SPokas, 2011; Gunti *et al.*, 2020; Kookana *et al.*, 2011; Martin *et al.*, 2012; Zheng *et al.*, 2010), podendo influenciar a biodisponibilidade e a biodegradação desses compostos.

Recentemente, a literatura tem relatado poucos trabalhos que expressam o potencial uso de biocarvões provenientes de diferentes resíduos agrícolas na remoção de herbicidas. Na Tabela 1 estão expressos alguns dados de trabalhos recentes que utilizaram biocarvões para remoção de herbicidas de meios aquosos.

Tabela 1- Diferentes biocarvões reportados recentemente na literatura em relação a remoção de diferentes herbicidas (Continua).

Biomassa utilizada para obter o Biocarvão	Temperatura de pirólise °C	herbicida	Referência
Talo de milho	450	atrazina	Jiang <i>et al.</i> , 2020.
Capim (<i>Panicum virgatum</i>)	425	ácido 2-metil-4- clorofenoxiacético (MCPA); ácido 2,4- diclorofenoxiacético (2,4-D)	Essandoh <i>et al.</i> , 2017
Casca de amendoim	400 e 600	3,5,6-tricloro-2- piridinol (TCP)	Lei; Tang; Zhou, 2020

Tabela 1- Diferentes biocarvões reportados recentemente na literatura em relação a remoção de diferentes herbicidas (Conclusão).

Madeira de carvalho	550	imazamox	Gámiz <i>et al.</i> , 2019.
Casca de arroz	300	imidazolinona	Yavari; Sapari; Malakahmad, 2019.
Dendê	300	imidazolinona	Yavari; Sapari; Malakahmad 2019.
Poda de oliveira	400 - 1000	pentaclorofenol	Chácon <i>et al.</i> , 2022.
Madeira de carvalho	550	picloram	Gámiz <i>et al.</i> , 2019
Madeira de carvalho	550	triazina	Gámiz <i>et al.</i> , 2019
Sementes de karanja	590	simazina	Gunti <i>et al.</i> , 2020.
Madeira de eucalipto	400	2,4-D + picloram	Barros <i>et al.</i> , 2021.

Fonte: Do autor (2024).

3.2.1 Materiais avançados na remoção/degradação de herbicidas

A nanotecnologia aplicada à agricultura tem crescido nos últimos anos, ganhando importância no setor agroindustrial e demonstrando o seu impacto nas atividades agrícolas por meio da melhora na proteção das culturas e elevação da eficiência de produção (Chandel *et al.*, 2022). Nesse sentido, atribuído às propriedades físico-químicas únicas e às habilidades de adsorção, a modificação de biocarvões surge como uma estratégia para a melhora das suas propriedades a fim de elevar a sustentabilidade ambiental e agrícola. Os métodos convencionais de adsorção apresentam algumas limitações para a remoção dos pesticidas, o que incentiva os cientistas a desenvolverem materiais funcionalizados avançados (Rasheed *et al.*, 2021). Existem diferentes estratégias físicas, químicas e biológicas que podem modificar as propriedades do biocarvão para maior eficiência de remoção de poluentes. Essas modificações afetam a funcionalização do biocarvão, ampliando sua aplicabilidade a uma vasta gama de poluentes (Hamid *et al.*, 2022).

A funcionalização das estruturas do biocarvão potencializa as características físicas e químicas desses materiais tais como, maior relação superfície-área/volume, excelente mobilidade de elétrons, maior absorção de luz e excelente afinidade pela adsorção de

metabólitos na forma aquosa, além de não apresentar toxicidade para o meio ambiente (Sophia; Lima, 2018). Nesse sentido, diferentes materiais funcionais têm sido adaptados e estabelecidos para remover poluentes e incorporar características de oxidação fotocatalítica.

A fotocatalise é relatada como uma alternativa promissora que utiliza tecnologia verde e fornece um método ecológico e econômico para a degradação de pesticidas. A degradação fotocatalítica (detalhes na seção 3.2.2) é um processo segundo o qual geram-se radicais no sistema como resultado da absorção de radiação por uma espécie fotossensível (catalisador), que reage com a molécula de poluente, degradando-a. Isso contribui para mitigar as questões ambientais relacionadas à persistência ambiental e à baixa capacidade de degradação química (Akash *et al.*, 2022). Nesse sentido, os semicondutores desempenham um papel fundamental neste domínio devido à sua versatilidade. Dentre os diferentes materiais propostos, o dióxido de titânio (TiO₂), óxido de zinco (ZnO) e os óxidos de tungstênio são considerados os materiais mais eficientes na remoção/degradação de pesticidas de meios aquosos.

O uso de adsorventes à base de óxidos metálicos tem sido extensivamente relatado para adsorção de antibióticos, corantes, matérias orgânicas, compostos aromáticos e derivados fenólicos (Awad *et al.*, 2020). Para as indústrias químicas, o TiO₂ desempenha um papel significativamente importante em aplicações de catálise e fotocatalise para transformações químicas e remoção de poluentes orgânicos (Rasheed *et al.*, 2021). Nesse sentido, o dióxido de titânio já foi relatado na literatura para a remoção do herbicida paraquat (Akash *et al.*, 2022), picloram (Abramović *et al.*, 2011; Islam *et al.*, 2020) e 2,4-D (Nobre *et al.*, 2019; Xu *et al.*, 2020b) apresentando resultados importantes.

Recentemente, materiais à base de grafeno têm sido introduzidos como materiais renováveis com baixa poluição secundária e alto desempenho de adsorção para remoção de pesticidas de águas residuais, devido à alta estabilidade, grande área de superfície específica, grupos funcionais oxigenados abundantes e elétrons π - π deslocalizados (Shi *et al.*, 2022). Materiais a base de óxido de grafeno têm sido utilizados para remover diferentes compostos orgânicos, tais como o naftaleno, 2-naftol, 1-naftilamina e tilosina (Awad *et al.*, 2020) e alguns pesticidas como metomil, acetamipride e azoxistrobina (Shi *et al.*, 2022) e atrazina (Zhang *et al.*, 2018).

No entanto, para atender ao uso em larga escala pelo setor de tratamento químico, os materiais adsorventes ideais devem apresentar baixo custo, ser ecologicamente corretos, biocompatíveis, fáceis de manusear e reutilizáveis. A combinação de biocarvão e dióxido de titânio permite que essas características sejam alcançadas (Castilla-Caballero *et al.*, 2023). Com base nessas razões, sintetizar um material híbrido de dióxido de titânio utilizando como material

de suporte o biocarvão é uma estratégia promissora que une as vantagens do biocarvão para melhora das propriedades físico-químicas na adsorção de herbicidas. Nessa perspectiva, a literatura tem relatado alguns poucos trabalhos que utilizam compósitos biocarvão@TiO₂ provenientes de resíduos agrícolas, para remoção de herbicidas, como por exemplo o biocarvão da casca de arroz impregnado com TiO₂, para a remoção do herbicida glifosato (Le *et al.*, 2021).

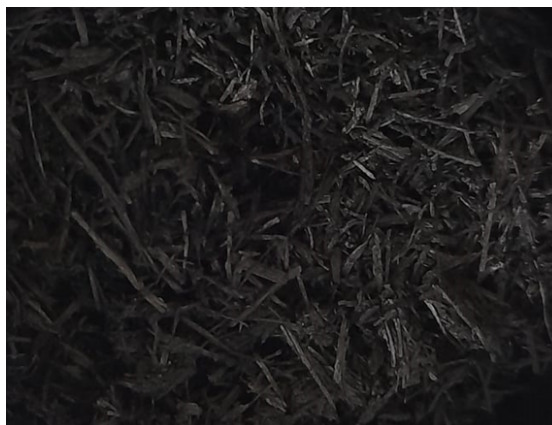
Conhecendo a ampla gama de aplicações potenciais dos compósitos à base de dióxido de titânio (TiO₂) e seus derivados, há uma grande probabilidade de que esses materiais sejam amplamente fabricados no futuro, especialmente devido à sua eficiência na fotocatalise e à sua versatilidade em processos de remediação ambiental. Entretanto, apesar do rápido progresso no campo dos compósitos de dióxido de titânio, ainda há muito a ser explorado para o desenvolvimento ideal de fotocatalisadores multifuncionais à base desses óxidos. Embora avanços significativos tenham sido feitos, poucos estudos destacaram as tendências recentes e as implicações do uso de compósitos de biocarvões modificados com dióxido de titânio, obtidos de resíduos agrícolas, para a remoção e degradação de herbicidas.

Diante do exposto, as seções seguintes destacam de forma mais pontual a utilização de biocarvões e dióxido de titânio no contexto da remoção/degradação de herbicidas.

3.2.1.1 Biocarvões

O biocarvão é o produto sólido obtido a partir da pirólise da biomassa em um processo realizado em temperaturas acima de 250 °C sob a presença parcial ou ausência de oxigênio. Este material é considerado um composto altamente aromático, contendo camadas de estruturas de grafeno e grafite, dispostas aleatoriamente (Pereira Lopes; Astruc, 2021a). Os carbonos basais ordenados da folha aromática possuem altas concentrações de elétrons π deslocalizados e, portanto, são considerados como bases de Lewis (Sajjadi *et al.*, 2019). Dependendo do precursor da biomassa e das condições de pirólise (por exemplo, temperatura), o biocarvão pode apresentar diferentes propriedades, como uma estrutura carbonácea ordenada e a presença de grupos funcionais (Sant'anna *et al.*, 2020). A Figura 3 apresenta a fotografia de um biocarvão produzido em nosso grupo de pesquisa MATIS (Grupo de Materiais Interfaces e Soluções) a partir do bagaço de cana-de-açúcar, em condição de baixo teor de oxigênio.

Figura 3 – Fotografia de biocarvão obtido do bagaço de cana-de-açúcar.



Legenda: Biocarvão obtido do bagaço de cana-de-açúcar após pirólise em forno do tipo mufla a 500°C com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ e tempo de residência de 1 h.

Fonte: Do autor (2024).

As propriedades físico-químicas superficiais do biocarvão permitem sua utilização para a adsorção de diversas substâncias, orgânicas e inorgânicas, de diferentes formas (Lehmann; Joseph, 2012). A remediação do solo é o uso relatado há mais tempo (Sohi *et al.*, 2010; Lehmann e Joseph, 2012; Doumer *et al.*, 2015; Gaskin *et al.*, 2008), mas seu uso em remediação de meios aquosos tem aumentado rapidamente (Mohan *et al.*, 2014). Sua eficácia está relacionada à área superficial, tamanho dos poros e, principalmente, a grupos químicos superficiais (por exemplo, carboxila, hidroxila e fenólicos), que podem interagir de várias maneiras com diferentes espécies (Sant’anna *et al.*, 2020).

Devido à disponibilidade de muitos grupos funcionais nos biocarvões, esses materiais têm mostrado uma notável tendência a adsorver pesticidas de água contaminada (Fernandes *et al.*, 2021; Gámiz *et al.*, 2019), como já mostrado na Tabela 1. Além disso, as características e a capacidade de adsorção dos biocarvões, sintetizados a partir de diferentes materiais da biomassa celulósica, também dependem da qualidade, proporções relativas dos constituintes químicos, estrutura, tamanho, bem como da temperatura de pirólise (Yavari *et al.*, 2015). Por exemplo, (Gaskin *et al.*, 2010) relataram que na pirólise em baixa temperatura (abaixo de 500 °C), a composição química, ou seja, hemiceluloses, lignina e celulose, afeta amplamente as propriedades do biocarvão.

Geralmente, a matéria-prima utilizada para produzir o biocarvão a partir de resíduos agroindustriais é constituída principalmente por hemicelulose, celulose e lignina, além de alguns minerais inorgânicos (Tao *et al.*, 2020). Biomassas como, bagaço de cana-de-açúcar, palha de café, palha de soja, palha de arroz, sabugo de milho, podem ser citadas como exemplos. A estrutura e as propriedades físico-químicas dos biocarvões, estão intimamente dependentes

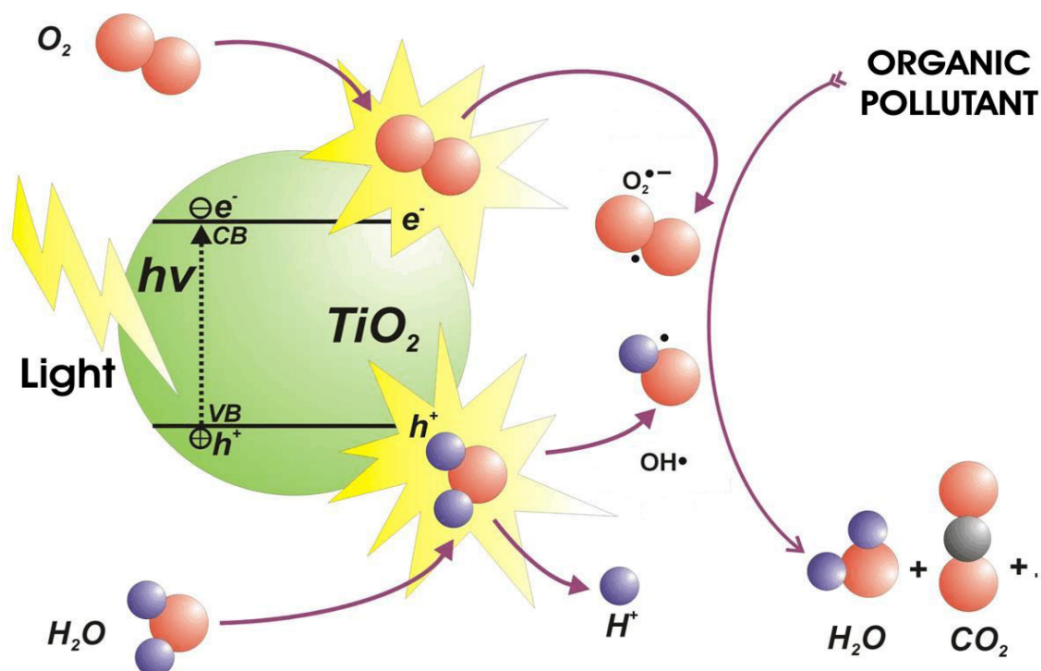
das condições do processo de obtenção, e afetam diretamente na forma como ele irá interagir com compostos orgânicos e inorgânicos (Sajjadi *et al.*, 2019). De acordo com o trabalho de revisão de Ahmed (2016), as características atribuídas à qualidade do biocarvão mudarão ao longo de várias dimensões de acordo com a temperatura final de pirólise, taxa de aquecimento e tempo de residência.

Milhões de toneladas de resíduos agrícolas são produzidos globalmente a cada ano a partir de vários cultivos e processamento. Assim, os resíduos de culturas são potenciais matérias-primas de baixo custo para a produção de biocarvão e uma alternativa para a gestão de resíduos agrícolas. Em termos de custo do material, o biocarvão é potencialmente mais econômico do que o carvão ativado (Herath; Poh; Ng, 2019). Dentre os potenciais materiais para síntese de biocarvão, o bagaço de cana-de-açúcar desperta atenção, devido a grande quantidade de resíduos gerados. A cada tonelada produzida de cana, cerca de 250 Kg é de bagaço de cana-de-açúcar, ou seja, aproximadamente 25% da produção total. Este material possui como principal constituinte a lignina, celulose e hemicelulose, que pirolisado, resulta na presença abundante de grupos hidroxílicos, carboxílicos e oxigenados, sinalizando-o como um potencial adsorvente para poluentes orgânicos. Desse modo, reaproveitar esse resíduo como material adsorvente é uma alternativa sustentável para remoção de contaminantes orgânicos de efluentes (Aruna *et al.*, 2021).

3.2.2 Biocarvões como suporte para fotocatalisadores

A fotocatalise é um processo que utiliza a radiação (luz solar ou artificial) para ativar um fotocatalisador que gera espécies radicalares capazes de degradar poluentes orgânicos e até mesmo exterminar microrganismos (Kumar *et al.*, 2021). A fotocatalise heterogênea utiliza a energia de fótons e a converte em energia química para a degradação de uma ampla gama de contaminantes orgânicos, eventualmente mineralizando-os em dióxido de carbono, água e sais inorgânicos (Yang; Wang, 2018). Nesse processo, quando luz de frequência adequada incide sobre um fotocatalisador semicondutor, elétrons se excitam da banda de valência (VB) para a banda de condução (CB) do fotocatalisador deixando vacâncias (Figura 4). Esses elétrons e vacâncias fotogerados interagem com H₂O e O₂ para formar espécies reativas, como os radicais •O₂⁻ (superóxido) e •OH (hidroxila). Essas espécies altamente reativas podem atuar na oxidação dos poluentes orgânicos presentes no meio aquoso e os degradarem (Hasija *et al.*, 2019).

Figura 4 – Esquemática do processo de degradação de compostos orgânicos por fotocatálise.



Legenda: Esquema da excitação do semicondutor por irradiação de luz no comprimento do ultravioleta levando a criação de “elétrons” na banda de condução e “buracos” na banda de valência, gerando espécies altamente reativas para oxidação de poluentes orgânicos.

Fonte: Ibhaddon & Fitzpatrick (2013).

Nesse sentido, diferentes tipos de fotocatalisadores têm sido sintetizados utilizando técnicas avançadas para a remediação de água contaminada (Chandel *et al.*, 2020; Kumar *et al.*, 2021; Raizada *et al.*, 2020; Sonu *et al.*, 2021). Entre esses fotocatalisadores, o dióxido de titânio (TiO_2) ganha destaque devido à sua estabilidade e capacidade de degradar diversos poluentes orgânicos por meio da formação de pares elétron-buraco quando irradiado com luz ultravioleta (Fujishima *et al.*, 2000). No entanto, a aplicação direta de nanopartículas de TiO_2 para o tratamento de água contaminada apresenta desafios, pois a recuperação e a remoção dessas partículas são bastante complexas e podem representar riscos para a saúde humana (Kanakaraju; Wong, 2018; Loeb *et al.*, 2019; Saikumari; Dev; Dev, 2021).

Uma das principais limitações da aplicação do TiO_2 é a sua elevada diferença de energia entre as bandas BV e BC (3,2 eV), o que o torna ativo apenas na irradiação por luz UV (Shan *et al.*, 2020; Xie *et al.*, 2019). A degradação de poluentes utilizando radiação UV também incorre em custos adicionais relacionados à manutenção do sistema de irradiação. Melhorar a capacidade fotocatalítica do TiO_2 em luz visível reduziria significativamente o custo do tratamento de águas residuais. Além disso, o TiO_2 apresenta uma alta taxa de recombinação de pares elétron/vacância em comparação com a taxa de interação química com as espécies

adsorvidas para reações redox (Bilgin Simsek *et al.*, 2018; Kim; Kan, 2016; Ola; Maroto-Valer, 2015). Por fim, as partículas de TiO_2 exibem uma tendência significativa de aglomeração, que reduz a atividade catalítica, além de ser dificilmente separável da fase aquosa (Xie *et al.*, 2019).

Para superar as limitações do TiO_2 , esforços têm sido feitos para incorporar fotocatalisadores ativos de TiO_2 em matrizes duráveis e ecologicamente corretas, a fim de aumentar a estabilidade e permitir a purificação da água sem contaminar ainda mais o meio ambiente (Loeb *et al.*, 2019). Nesse sentido, a impregnação de dióxido de titânio em biocarvões surge como uma abordagem nova e atrativa para mitigar os desafios da poluição e aprimorar o desempenho no tratamento de efluentes. Os nanocompósitos BC- TiO_2 apresentam propriedades superiores em termos de atividades ópticas, elétricas, mecânicas e térmicas, resultantes dos efeitos sinérgicos do biocarvão e do TiO_2 (Lisowski *et al.*, 2018).

Nesse contexto, o biocarvão desempenha um papel vital na melhoria do transporte de elétrons devido à densa camada de carbono, transferência de elétrons através da oxidação e redução de grupos quinona, separação de cargas através da heterojunção entre biocarvão e nanopartículas metálicas e aumento de sítios ativos por grupos de superfície do biocarvão (Mian; Liu, 2019). Além disso, a elevada área superficial do biocarvão e suas capacidades de estabelecer ligações de hidrogênio e atuar como doador de elétrons π -receptor- π entre o poluente e o biocarvão, permitem que processos de adsorção ocorram efetivamente (Zhang *et al.*, 2017). Assim, o biocarvão atua como um suporte para permitir que partículas semicondutoras cresçam na superfície em estado disperso, reduzindo a possibilidade de agregação de partículas (Pereira Lopes & Astruc, 2021).

Vários estudos evidenciam o potencial de fotodegradação ao combinar biocarvões como suporte para o dióxido de titânio. Lu *et al.* (2019) sintetizaram TiO_2 suportado em biocarvão de cascas de nozes e demonstraram sua eficiência na degradação do corante laranja de metila. A presença do biocarvão proporcionou a adsorção do laranja de metila e seus intermediários devido à estrutura porosa e grupos funcionais presentes. Sob luz ultravioleta, o TiO_2 foi foto excitado, gerando pares elétron-buraco. O papel crucial do biocarvão foi inibir a recombinação desses pares elétron-buraco (Lu *et al.*, 2019).

Outros estudos relatam o uso de TiO_2 suportado em biocarvão para a fotodegradação de diferentes poluentes. Por exemplo, Zhang *et al.* (2017) compararam a taxa de degradação do sulfametoxazol utilizando TiO_2 puro e biocarvão como suporte de TiO_2 , e observaram um aumento significativo na taxa de degradação, passando de 54,87% com TiO_2 puro para 91,2% com o uso do biocarvão como suporte de TiO_2 (Zhang *et al.*, 2017). Da mesma forma, estudos

destacam o potencial uso do biocarvão da casca de noqueira como suporte para o TiO_2 , apresentando alta atividade na degradação do corante alaranjado de metila, com taxa de descoloração e mineralização de 92,45% e 76,56%, respectivamente, atribuídas aos radicais hidroxila do TiO_2 suportado pelo biocarvão da casca de noqueira (Lu *et al.*, 2019).

Além disso, a dopagem de TiO_2 com metais nobres suportados em biocarvões também é descrita na literatura, como no caso do Ag/TiO_2 -biocarvão, utilizado na remoção do corante laranja de metila (Shan *et al.*, 2020). As heteroestruturas que envolvem TiO_2 e biocarvão também estão se destacando, como o caso do TiO_2 dopado com biocarvão/ CuO , empregado na degradação de amônia (Peng *et al.*, 2019). Outros trabalhos empregando TiO_2 suportados em biocarvões para fotodegradação são descritos na literatura, como para a degradação de amoxicilina (Liu *et al.*, 2015), safranina (Cai *et al.*, 2018) e azul brilhante reativo KN-R (Zhang; Lu, 2018).

A combinação de biocarvão com dióxido de titânio apresenta benefícios promissores na fotodegradação de diversos poluentes, tais como corantes, pesticidas, fungicidas, organoclorados etc. Os estudos mencionados evidenciam a capacidade do biocarvão de atuar como suporte, proporcionando melhor eficiência na degradação e inibindo a recombinação dos pares elétron-buraco, resultando em taxas de degradação mais altas. A dopagem com metais nobres e a formação de hetero estruturas também ampliam as possibilidades de aplicação desses compósitos na remediação ambiental. No entanto, mais pesquisas são necessárias para explorar totalmente o potencial desses materiais híbridos e ampliar sua aplicabilidade no tratamento de diferentes contaminantes tais como os herbicidas.

Ainda não foram relatados na literatura científica catalisadores de dióxido de titânio suportados por biocarvão para a remoção e fotodegradação de picloram e 2,4-D. A escassez de estudos comparativos entre os catalisadores produzidos e seus precursores representa uma lacuna na área da ciência ambiental e da remediação de meios contendo diferentes classes de poluentes. A possível produção de tal material trará uma significativa inovação para o âmbito científico, pois a junção do biocarvão do bagaço de cana-de-açúcar, com suas propriedades adsorventes, e o dióxido de titânio, com sua capacidade fotocatalítica, pode resultar em um catalisador altamente eficiente para a remoção e degradação de contaminantes orgânicos presentes em diferentes meios ambientais. A aplicação dessa combinação de materiais poderá abrir novas perspectivas de pesquisa e desenvolvimento de tecnologias mais sustentáveis e eficazes para o tratamento de efluentes e solos contaminados, contribuindo para a preservação do meio ambiente e a melhoria da qualidade de vida da sociedade.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O dióxido de titânio aeróxido P25 (80% anatase e 20% rutilo) foi adquirido da Evonik Industries. Os herbicidas 2,4-D (pureza 98%) e picloram (pureza 99%), bem como o álcool isopropílico (pureza 99,7%), utilizado na produção dos catalisadores, foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O bagaço de cana-de-açúcar (oriundo da produção de garapa) foi obtido em comércio local. Água deionizada foi utilizada para o preparo de todas as soluções.

4.2 Produção dos catalisadores

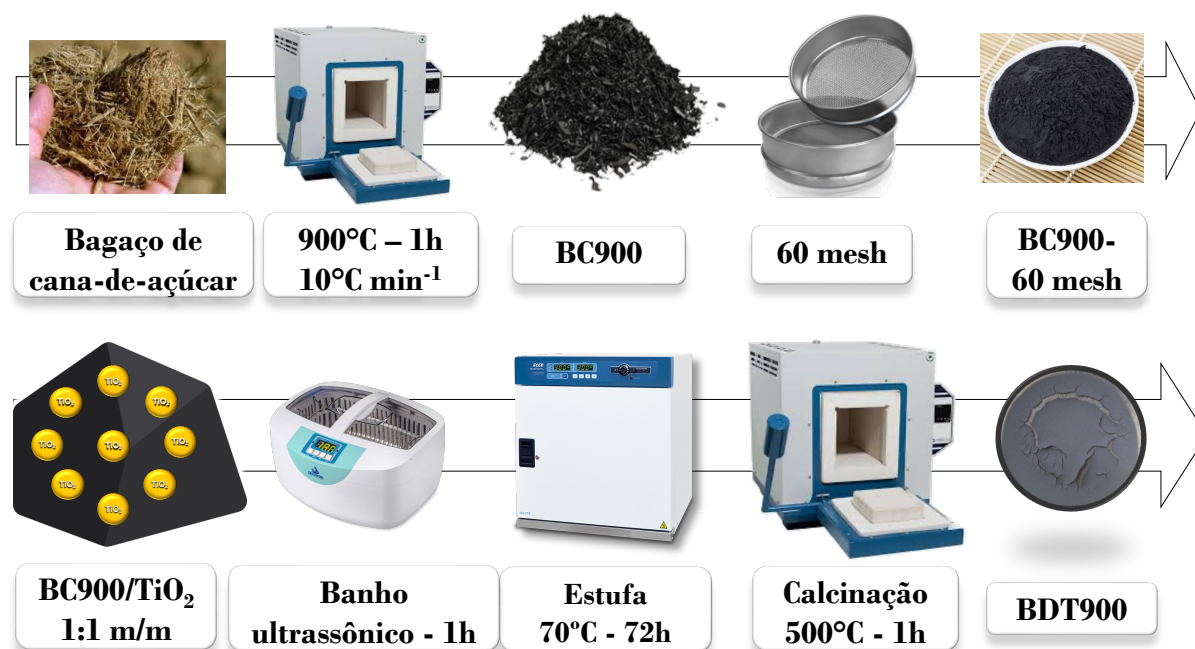
Primeiramente, os biocarvões sem quaisquer tratamentos foram obtidos a partir da pirólise do bagaço de cana-de-açúcar em temperatura final de 500, 700, 800, 900 e 1000°C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ e tempo de residência de 1 h sob atmosfera com baixa concentração de oxigênio, em um forno do tipo mufla (EDG Equipamentos - 7000). Como reatores de síntese, foram utilizados cadinhos de porcelana. Os biocarvões obtidos em cada temperatura foram então macerados em um cadinho de fusão em porcelana, posteriormente peneirados em uma peneira de malha de 60 mesh, resultando em biocarvões com granulometria menor que 250 µm, e armazenados em dessecador, sendo denominados BCX (X = 500, 700, 800, 900 ou 1000).

Para obtenção dos catalisadores biocarvão-TiO₂, utilizou-se a metodologia sugerida por Lu *et al.* (2019), com modificações, utilizando-se cada biocarvão BCX como suporte. Inicialmente, cada biocarvão foi combinado com dióxido de titânio P-25 na proporção de 1:1 m/m (massa total da mistura igual a 4 g), utilizando um volume de 100 mL de álcool isopropílico. Posteriormente, esse sistema foi submetido à sonicação empregando uma cuba ultrassônica (Cristófoli) durante um período de 1 h, em temperatura ambiente (entre 22 e 25 °C).

Posteriormente, o material foi transferido para uma cápsula de secagem de 250 mL e levado à estufa onde permaneceu por um período de 72 h a 70 °C para remoção completa do solvente residual. Após a secagem, a mistura foi submetida à calcinação em temperatura de 500°C e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ por 1 h. Após a calcinação, cada catalisador denominado BDTX (X = 500, 700, 800, 900 ou 1000) foi peneirado em uma peneira de malha de 60 mesh, resultando em um material com granulometria de 250 µm, que foi armazenado em dessecador. A Figura 5 ilustra o processo de obtenção do catalisador, detalhando as etapas

principais envolvidas na sua síntese.

Figura 5 – Esquema do processo de obtenção do catalisador de biocarvão-dióxido de titânio.



Fonte: Do autor (2024).

Para fins de comparação, o biocarvão BC900 foi submetido ao mesmo tratamento com ultrassom e calcinação utilizado para obtenção do BDT900, obtendo-se o material denominado BC900(tratado).

4.3 Métodos de caracterização dos materiais

4.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

Espectros de FTIR dos biocarvões e dos catalisadores foram obtidos em um espectrofotômetro Varian 600-IR Series no modo de reflectância total atenuada (FTIR-ATR). Os espectros foram coletados na faixa entre 400 e 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e um total de 32 varreduras.

4.3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)

Para análise morfológica da estrutura microscópica dos biocarvões e catalisadores produzidos, foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura de ultrarresolução (UHR-SEM) (CLARA - Tescan), equipado com um sistema de microanálise de raios X por dispersão de energia (EDX) (Bruker - Quantax EDX), utilizando tensões de 5 keV e 20 keV, respectivamente. A análise foi realizada nas instalações do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME), situado no Departamento de Fitopatologia da UFLA. O procedimento de preparação das amostras envolveu a deposição de aproximadamente 8 mg de cada amostra sobre suportes de alumínio revestidos com fita de carbono de dupla face. Posteriormente, as amostras foram introduzidas em uma câmara de vácuo, visando à eliminação de eventuais impurezas presentes no material. Tal procedimento tem como objetivo garantir a integridade do vácuo na câmara de análise do equipamento, evitando interferências no processo de análise.

4.3.3 Termogravimetria Analítica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram conduzidas utilizando um analisador DTG-60 AH da marca Shimadzu. Para cada ensaio, aproximadamente 10 mg de cada amostra, incluindo a biomassa precursora do biocarvão, foram submetidos a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}$ por minuto na faixa de temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$, sob atmosfera inerte de nitrogênio (N_2) e com um fluxo de gás de 50 mL min^{-1} .

4.3.4 Difração de Raios-X (DRX)

A análise de DRX foi realizada em um equipamento D2 PHASER (Bruker, Alemanha) a 40 kV e 40 mA, utilizando radiação Cu K α , e registrados em uma faixa angular de 5 a 70° (2 θ).

4.3.5 Ponto de carga zero dos catalisadores

Para obtenção do ponto de carga zero dos materiais, preparou-se uma solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹, que foi fracionada para ajuste do pH com a adição de HCl 0,1 mol L⁻¹ ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. Os valores de pH foram ajustados para 4, 6, 8, 10, e 12 utilizando um pHmetro Mpa210A (Tecnopon).

Uma vez concluído o ajuste de cada valor inicial de pH (pH_i), foram adicionados 25,0 mL da solução de NaCl com pH ajustado em um frasco contendo 0,0250 g de cada material (BC, BDT ou TiO₂), sendo cada sistema preparado em duplicata. As amostras foram conduzidas a uma incubadora shaker (NOVATECNICA NT-715) em temperatura controlada de (25,0 $\pm$ 0,5) °C, sob agitação constante de 120 rotações por minutos (rpm) por 24 h. Após esse período, alíquotas das amostras foram recolhidas e o pH final (pH_f) de cada amostra foi medido. A diferença entre o valor do pH inicial e o pH final ($\Delta pH = pH_f - pH_i$) de cada amostra foi calculada. O ponto de carga zero de cada catalisador foi obtido determinando-se o ponto de intercepção da curva de ΔpH versus pH_i com a abscissa.

4.4 Ensaios de remoção dos herbicidas

4.4.1 Ensaios de adsorção

Ensaios de adsorção dos herbicidas foram realizados em batelada, em uma incubadora shaker (NOVATECNICA – NT715) e no reator utilizado para fotocatalise (Figura 6). Para os experimentos conduzidos na incubadora shaker, foram preparados sistema em *vials âmbar* (embrulhados por papel alumínio) de vidro de 25,0 mL contendo um volume de 0,0200 L de uma solução do herbicida 2,4-D em uma concentração de 50,0 mg L⁻¹, na presença de BCX (BCX, X = 500, 700, 800, 900 ou 1000). O pH inicial da solução de 2,4-D foi de 3,80. Os sistemas foram levados a incubadora sob refrigeração em temperatura controlada de 25°C e 120 rpm por 24 h. Após, alíquotas de 5 mL de cada sistemas foram coletadas e submetidas a um processo de centrifugação durante 5 minutos a 2800 rpm. O sobrenadante resultante foi cuidadosamente coletado para posterior análise por espectroscopia molecular no ultravioleta

visível (Thermo scientific - Evolution Array). Os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda entre 200 nm e 400 nm, com quantificação do 2,4-D feita no comprimento de onda de 284 nm. De acordo com os resultados obtidos, o biocarvão com a melhor capacidade adsortiva foi definido como o melhor BCX para suportar o TiO₂.

Para os ensaios adsortivos conduzidos dentro da câmara de fotodegradação, sistemas foram preparados em um béquer de 250 mL contendo um volume de 0,200 L de solução do herbicida (picloram ou 2,4-D) em uma concentração de 50,0 mg L⁻¹, na presença de 0,50 g L⁻¹ do BC900 ou BC900(tratado). A dosagem de 0,500 g L⁻¹ foi escolhida de maneira que pudesse ser comparada à dosagem de biocarvão no sistema contendo 1,00 g L⁻¹ do catalisador, obtido com uma proporção mássica de biocarvão para TiO₂ de 1:1. A temperatura dos sistemas foi monitorada durante o processo, iniciando em temperatura ambiente (~ 20 °C).

A eficiência da remoção dos herbicidas foi calculada de acordo com a Eq. 1:

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \cdot 100 \quad (1)$$

em que C_i é a concentração no tempo inicial e C_f é a concentração em um determinado tempo de reação.

4.4.2 Ensaios de fotodegradação

4.4.2.1 Ensaios de fotodegradação dos herbicidas picloram e 2,4-D

Ensaios de fotodegradação dos herbicidas foram realizados em uma câmara de luz UV-C ($\lambda = 100\text{--}400$ nm), provida por duas lâmpadas UV-C de 15 (OSRAM) e 36 W (PHILIPS), com potência combinada de 51 W, como mostrado na Figura 6.

Figura 6- Reator utilizado para os ensaios de fotodegradação dos herbicidas picloram e 2,4-D.



Legenda: Esquerda – Câmara de radiação fechada. Direita – montagem experimental para os ensaios de fotodegradação.

Fonte: Do autor (2024).

Os sistemas para análise de remoção dos herbicidas foram preparados em um béquer de 250 mL contendo um volume de 0,200 L de solução de 2,4-D (ou picloram) em uma concentração de $50,0 \text{ mg L}^{-1}$, na presença ou não do fotocalisador (TiO_2 ou BDTX, $X = 500, 700, 800, 900$ ou 1000). O pH inicial das soluções de 2,4-D e picloram foram de 3,80 e 3,88, respectivamente. A temperatura dos sistemas foi monitorada durante o processo de remoção, iniciando-se em temperatura ambiente ($20\text{-}23^\circ\text{C}$). O efeito da dosagem de fotocalisador nos ensaios foi avaliada para o TiO_2 , avaliando-se os valores de 0,1, 0,3, 0,6 e 1 g L^{-1} . Para os catalisadores, a dosagem foi fixada em $1,000 \text{ g L}^{-1}$.

Após preparados, os sistemas foram submetidos a agitação constante no interior do reator (Figura 6), mantidos a uma distância fixa da lâmpada. Então, alíquotas de 5 mL de cada sistema foram coletadas em intervalos de tempo predeterminados (definindo-se para cada ensaio o período de luz desligada ou não, conforme discutido em cada ensaio descrito nos parágrafos seguintes) e submetidas a um processo de centrifugação durante 15 minutos a 2800 rpm. O sobrenadante resultante foi cuidadosamente coletado para posterior análise por espectroscopia molecular no ultravioleta visível (Thermo scientific - Evolution Array). Os espectros foram obtidos na faixa de comprimento de onda entre 200 nm e 400 nm, com quantificação dos herbicidas feita nos comprimentos de onda de 284 e 250 nm para 2,4-D e picloram, respectivamente. A eficiência da remoção dos herbicidas para cada tempo foi calculada de acordo com a Equação 1. Todos os ensaios foram conduzidos em duplicata.

Para definição do catalisador de melhor desempenho de remoção, os ensaios foram realizados na câmara de reação nas condições descritas acima, misturando-se cada catalisador

BDTX e o 2,4-D como molécula alvo. Para estes ensaios, os testes foram conduzidos por 4,5 h, sendo a luz na câmara ligada após 0,5 h de contato entre a solução do herbicida e o catalisador.

Para os demais ensaios, os estudos foram conduzidos para o catalisador de melhor desempenho (BDT900) na dosagem de $1,000 \text{ g L}^{-1}$ e para o TiO_2 na dosagem de $0,500 \text{ g L}^{-1}$, com a lâmpada desligada por 4 h e com a lâmpada ligada por 6 h. A dosagem de TiO_2 foi escolhida de tal forma que ela fosse a mesma de TiO_2 no sistema formado pelo catalisador, considerando a proporção mássica de 1:1 de óxido para biocarvão. A faixa de temperatura dos ensaios foi de 23 a 29°C . A fim de avaliar o efeito sinérgico do catalisador, ensaios de remoção dos herbicidas também foram conduzidos com o biocarvão precursor do catalisador, tratado ou não, bem como com a mistura simples formada entre o biocarvão tratado e o TiO_2 (sem uso de ultrassom ou calcinação), mantendo-se a proporção mássica utilizada no preparo do catalisador (1:1).

Por fim, ensaios de remoção do herbicida foram realizados avaliando-se a cinética global de remoção pelo mecanismo combinado de adsorção e fotocatalise, com a lâmpada ligada a partir do momento inicial de mistura entre a solução e o BDT900. Este ensaio foi conduzido mantendo as concentrações dos herbicidas e a dosagem do catalisador citadas anteriormente ($50,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,000 \text{ g L}^{-1}$). O mesmo ensaio foi conduzido para a mistura precursora BC900(tratado) + TiO_2 para análise comparativa.

4.4.2.2 Estudos de recuperação e reuso do fotocatalisador

O reuso de materiais em processos de adsorção e fotocatalise é fundamental para determinar sua viabilidade econômica e ambiental, especialmente em aplicações de larga escala. No presente estudo, o catalisador BDT900 foi submetido a quatro e três ciclos consecutivos de reutilização para avaliar sua eficiência na remoção dos herbicidas picloram e 2,4-D respectivamente. Após cada ciclo de remoção (realizado nas condições descritas na seção 4.3.7.1), o BDT900 foi recuperado por meio de precipitação durante 24 h. Em seguida, o sobrenadante foi cuidadosamente removido com uma pipeta automática e o material foi submetido a estufa para secagem a 70°C por 24 h. Então, o catalisador recuperado foi reintroduzido em um sistema contendo 200 mL de solução de herbicida (2,4-D ou picloram) em uma concentração inicial de $50,0 \text{ mg L}^{-1}$, utilizando $0,200 \text{ g L}^{-1}$ de BDT900. No terceiro e quarto ciclo, foi incluída uma etapa adicional de precipitação, na qual, após a remoção do primeiro sobrenadante, água foi adicionada ao sistema para avaliar seu impacto na capacidade de remoção dos herbicidas. O sistema foi mantido sob condições experimentais idênticas às

descritas anteriormente, na Seção 4.3.7.1, com a eficiência da remoção dos herbicidas calculada de acordo com a Equação 1.

Para avaliar as diferenças entre o BDT900 e sua mistura precursora (BC900/TiO₂), foi realizado um teste de decantação, onde 0,1000 g L⁻¹ de cada material foi agitado em um sistema de 0,02 L a 120 rpm por 10 minutos. Em seguida, foram medidos os tempos de decantação após 1 h, 5 h e 48 h.

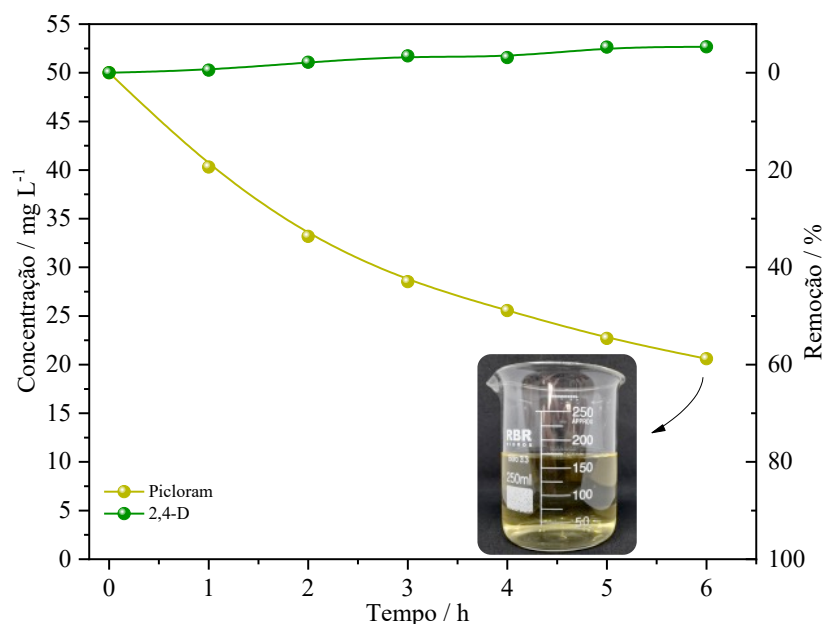
5 RESULTADOS

5.1 Fotólise do picloram e 2,4-D sob radiação UV-C

A fotólise é a transformação de um composto por meio de sua interação com a luz. Esse processo pode ser direto ou indireto. A fotólise direta é comumente referida como a transformação que ocorre a partir da absorção direta de luz, causando a quebra das espécies químicas. A fotólise indireta ocorre quando a energia é transferida de uma espécie excitada para uma não excitada ou quando espécies reativas induzidas por luz, como hidroxila, degradam o composto químico (Lee *et al.*, 2003). Neste sentido, este estudo avaliou a fotólise dos herbicidas picloram e 2,4-D sob irradiação UV-C e os dados são apresentados na Figura 7.

Os resultados demonstraram um comportamento distinto entre os dois herbicidas. O 2,4-D mostrou-se resistente à degradação por fotólise, não apresentando alteração em sua concentração ao longo das 6 h de exposição à radiação (Figura 7). Isso indica que, sob as condições experimentais aplicadas, o 2,4-D não sofre quebra de suas moléculas, sugerindo uma estabilidade química considerável frente à irradiação UV-C.

Figura 7 – Fotólise dos herbicidas 2,4-D e Picloram em luz UV-C.



Legenda: Concentração inicial dos herbicidas: 50,0 mg L⁻¹; volume de solução: 200 mL. *Inset*: Imagem obtida do sistema após 6 h de fotólise. O tempo 0 corresponde ao tempo no qual a luz foi ligada.

Fonte: Do autor (2024).

Por outro lado, o picloram exibiu uma notável suscetibilidade à fotólise. Durante o experimento, observou-se uma remoção gradual do picloram, atingindo uma porcentagem de remoção de 58,8% após as 6 h de exposição à luz UV-C. Esse resultado sugere uma efetiva quebra das moléculas de picloram, promovida pela absorção de energia fornecida pela radiação UV-C. Lee *et al.* (2003) investigaram a fotólise direta do picloram e constataram que sua degradação ocorre mais rapidamente sob luz UV-C do que com luz UV-B ou UV-A. Os experimentos foram realizados em um fotorreator anular triplo de fluxo contínuo, com uma concentração de picloram de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$. A solução foi recirculada por 10 horas a uma taxa de fluxo de 50 mL min^{-1} , e amostras foram coletadas em intervalos regulares para monitorar a degradação. Ao comparar as diferentes taxas de degradação sob radiações UV, a exposição à luz UV-C resultou em taxas de degradação aproximadamente 2 a 2,5 vezes mais rápidas do que com luz UV-B, e de 13 a 19 vezes mais rápidas do que com UV-A. Nessas condições, as meias-vidas estimadas do picloram foram de 7,2 minutos sob UV-C e 16,7 minutos sob UV-B.

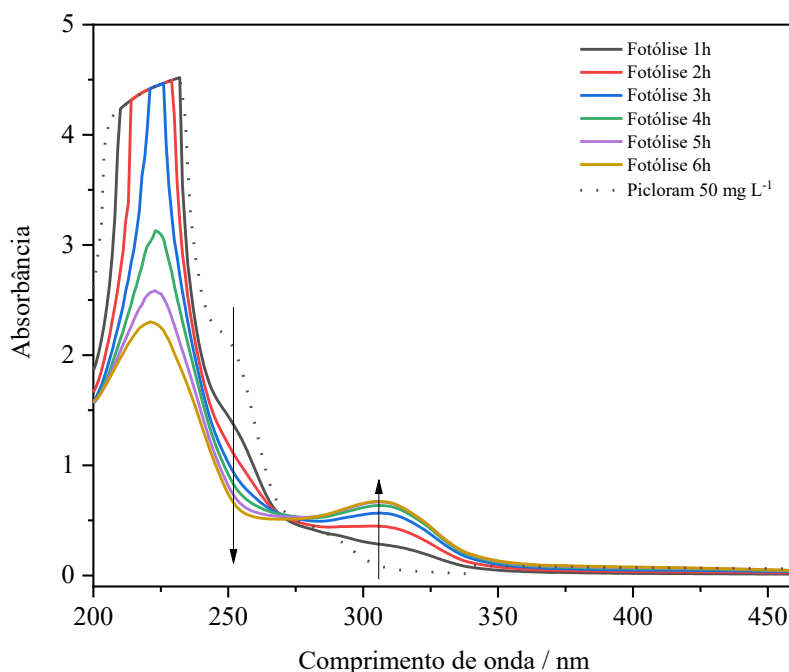
Teixeira e Canela (2007) obtiveram um resultado semelhante, utilizando uma lâmpada germicida de 15 W (com picos de emissão em 254 e 365 nm) em um reator solar tubular com sistema de recirculação de efluente para a degradação de picloram. A concentração inicial de picloram nos experimentos foi de $7,84 \text{ mg L}^{-1}$, proveniente da solução gerada após a terceira lavagem da embalagem do herbicida Padron. Nos ensaios realizados para verificar a fotólise do pesticida, foi observada uma degradação de 73,0% do composto após 60 minutos de experimento. Esses resultados comparativos, confirmam a capacidade do picloram sofrer fotólise quando irradiado por luz UV-C observado neste trabalho.

É importante destacar que além da diminuição na concentração de picloram no meio, monitorado no comprimento de onda de 250 nm, foi notada uma mudança visual da cor da solução no sistema contendo o herbicida. Após a segunda hora de exposição à radiação, a solução tornou-se amarelada, intensificando gradualmente ao longo do tempo, como destacado na Figura 7. Esta mudança de cor coincidiu com o surgimento de uma nova banda de absorção no espectro de absorção molecular da solução, na forma de um ombro intenso em 305 nm (Figura 8). Sanches Neto *et al.* (2021) investigaram a degradação do picloram e a formação de seus diversos subprodutos promovidos pela ação do radical $\text{HO}\cdot$. Nesse estudo, foi identificado um subproduto resultante da substituição de um átomo de cloro no carbono C5 por um grupo hidroxila na molécula de picloram. Esse subproduto, denominado R5, foi caracterizado pelo aparecimento de uma banda com comprimento de onda de 320 nm no seu espectro, semelhante ao observado no presente estudo. A toxicidade dos subprodutos foi avaliada por meio do programa ECOSAR, revelando que o subproduto R5 apresentou maior toxicidade em

comparação aos demais subprodutos, incluindo o próprio picloram. Logo a presença dessa banda é indicativa da formação de subprodutos de degradação do picloram formados durante o processo.

Considerando o comprimento de onda no qual a absorção acontece e a coloração amarelada da solução, espera-se que o subproduto em questão apresenta uma estrutura complexa de alta conjugação de duplas ligações. Esses resultados sugerem que apesar da fotodegradação na ausência de catalisadores acontecer para o picloram, os produtos da reação ainda possuem estrutura complexa e podem apresentar elevada toxicidade (Sanches Neto *et al.*, 2021). Isso destaca a importância do desenvolvimento de processos fotocatalíticos que sejam capazes de promover uma degradação mais eficiente do picloram, com subprodutos menos complexos.

Figura 8 – Espectro da solução de picloram após diferentes tempos de exposição à luz UV-C.



Legenda: Concentração inicial do herbicida Picloram: 50,0 mg L⁻¹; volume de solução inicial: 200 mL; as setas na figura indicam o sentido de aumento na absorvância com o aumento do tempo de fotólise.

Fonte: Do autor (2024).

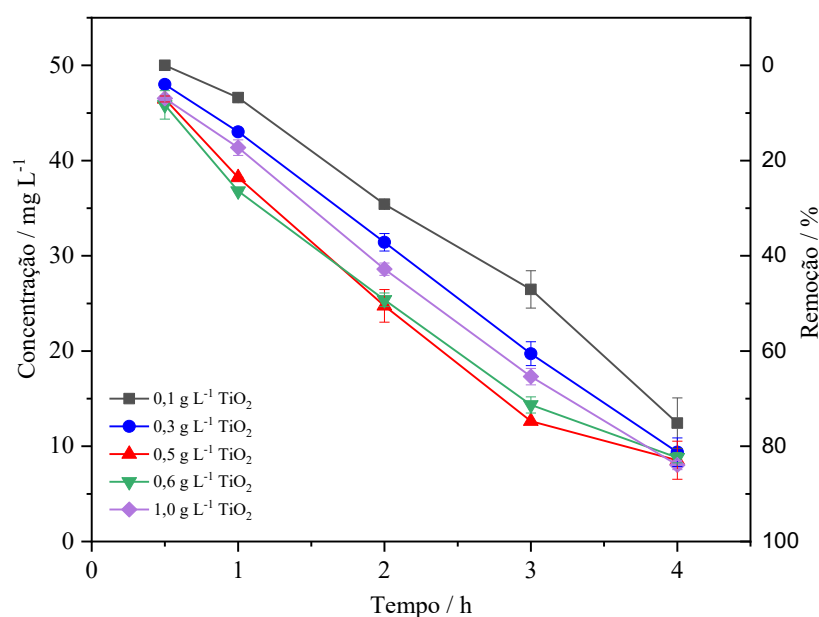
5.2 Ensaios preliminares de adsorção e fotocatalise

Considerando que os catalisadores de biocarvão e TiO_2 podem combinar as propriedades fotocatalíticas do óxido e a capacidade adsortiva do biocarvão, além de gerar efeitos sinérgicos ou antagônicos importantes que podem potencializar esses efeitos, é importante analisar separadamente as condições de fotocatalise do TiO_2 e de adsorção dos biocarvões obtidos em diferentes temperaturas, a fim de definir condições adequadas de preparo e aplicação do fotocatalisador, bem como compreender os mecanismos de remoção desses materiais.

5.2.1 Efeito fotocatalítico do TiO_2

Ensaios foram conduzidos para identificar o efeito fotocatalítico do TiO_2 na degradação dos herbicidas em diferentes dosagens. Considerando que o 2,4-D não sofre fotólise direta nas condições de estudo (Figura 7), os ensaios foram conduzidos com este herbicida. A concentração do herbicida remanescente na solução e a porcentagem de remoção do herbicida em função do tempo de exposição à radiação em diferentes dosagens de TiO_2 é apresentada na Figura 9.

Figura 9 – Efeito da dosagem de TiO_2 sobre a fotodegradação do herbicida 2,4-D.



Legenda: Concentração inicial de 2,4-D: $50,0 \text{ mg L}^{-1}$; volume de solução inicial: 100 mL; tempo de lâmpada desligada: 0,5 h. Temperatura inicial: 23°C . Temperatura final: 29°C . pH final: 3,80.

Fonte: Do autor (2024).

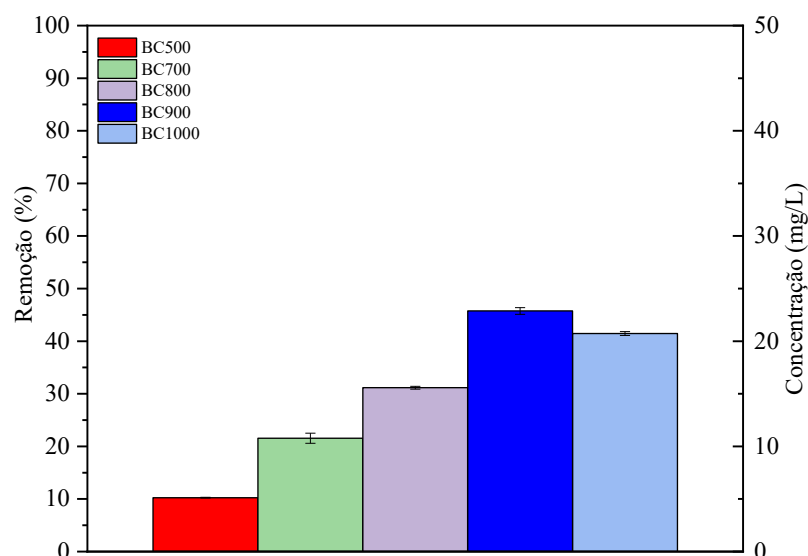
O aumento da concentração de TiO_2 de $0,100$ para $0,600 \text{ g L}^{-1}$ resultou em uma melhoria na capacidade de fotodegradação do herbicida. Com $0,100 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 , a capacidade de remoção foi de 75,14%, enquanto com $0,500 \text{ g L}^{-1}$ e $0,600 \text{ g L}^{-1}$ a capacidade de remoção aumentou para 82,93% e 82,38% respectivamente, após 4 h de incidência de luz. Quando a concentração de TiO_2 aumentou para $1,000 \text{ g L}^{-1}$, o desempenho do fotocatalisador foi inferior àquele observado com $0,600 \text{ g L}^{-1}$. Esses resultados concordam com os resultados obtidos por Nobre *et al.* (2019), onde $0,600 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 apresentou melhor desempenho fotocatalítico comparado à $1,000 \text{ g L}^{-1}$ na degradação do 2,4-D. Nesse sentido, a eficácia do fotocatalisador melhorou com o aumento da dosagem de TiO_2 até um valor máximo. Além dessa dosagem, uma quantidade excessiva de fotocatalisador pode resultar em aglomeração das partículas e impedimento da penetração adequada da luz, reduzindo a atividade fotocatalítica. Assim, embora concentrações mais altas de fotocatalisador possam gerar mais radicais oxidativos, elas também podem dispersar os fótons de luz, levando a uma menor absorção dos mesmos e, conseqüentemente, a uma diminuição da eficiência fotocatalítica (CHEN *et al.*, 2020). Com base nos resultados obtidos, a concentração de $0,500 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 foi assumida para ser utilizadas nos demais experimentos que envolvam fotocatalise.

5.2.2 Efeito da temperatura de pirólise sobre a capacidade adsorptiva dos herbicidas

Foram preparados diferentes tipos de biocarvões a partir do bagaço de cana-de-açúcar utilizando temperaturas de pirólise variando de 500°C a 1000°C. Esses biocarvões foram produzidos sob condições controladas para investigar como a temperatura de pirólise afeta suas propriedades adsorventes. A variação na temperatura de pirólise permite a modificação das características físicas e químicas dos biocarvões, influenciando diretamente sua capacidade de adsorção (Tan *et al.*, 2015; Sharma *et al.*, 2024), ao mesmo tempo em que isso pode determinar propriedades distintas nos catalisadores com TiO₂.

Conforme ilustrado na Figura 10, o aumento da temperatura de pirólise de 500°C para 900°C provocou um aumento na capacidade de adsorção do herbicida 2,4-D pelos biocarvões. O biocarvão produzido a 500°C (BC500) demonstrou uma capacidade de remoção de 10,2% do 2,4-D, enquanto o biocarvão obtido a 900°C (BC900) apresentou uma capacidade de remoção muito superior, alcançando 45,7%, indicando que o BC900 foi aproximadamente quatro vezes mais eficiente na remoção do herbicida em comparação ao BC500. Para biocarvões obtidos do bagaço de cana-de-açúcar, submetidos a pirólise em forno do tipo mufla em ambiente com oxigênio limitado, o aumento na temperatura de pirólise pode promover uma maior formação de estruturas porosas e consequentemente uma maior área de superfície em, como observado por Ganie *et al.* (2021), resultando em uma eficiência aprimorada na capacidade de adsorção de compostos orgânicos como o 2,4-D.

Figura 10 - Adsorção do herbicida 2,4-D para biocarvões BCX obtidos em diferentes temperaturas de pirólise (X = 500, 700, 800, 900 ou 1000 °C).



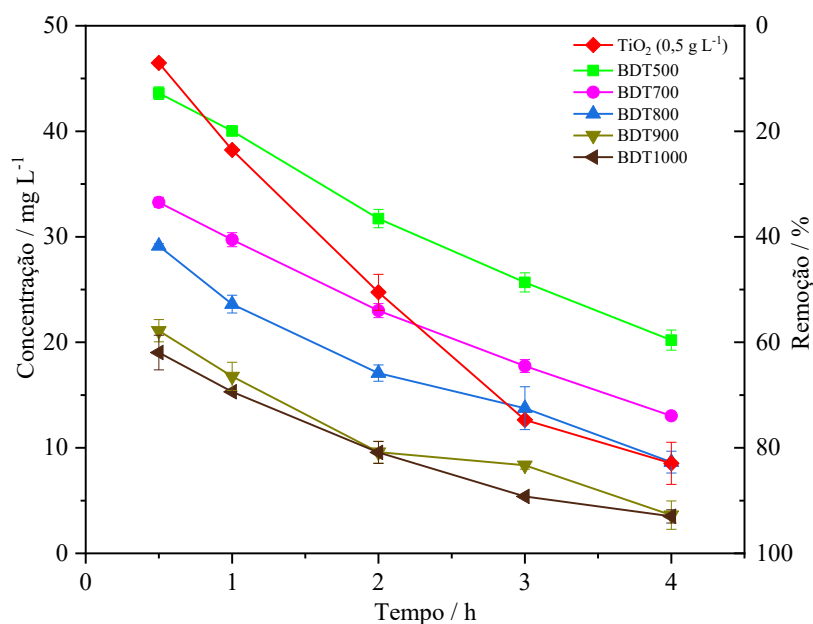
Legenda: Concentração inicial de 2,4-D: 50,0 mg L⁻¹; tempo de adsorção: 24 h, a 25°C e 120 rpm., conduzido na ausência total de luz. Dosagem de biocarvão 0,5 g L⁻¹.

Fonte: Do autor (2024).

5.2.3 Desempenho de remoção/degradação dos catalisadores BDTX

Considerando os resultados anteriores, a temperatura de pirólise possui papel importante na remoção dos herbicidas, afetando o desempenho dos catalisadores. Testes iniciais para avaliar as condições de calcinação e as proporções dos componentes foram realizadas. Os resultados indicaram que a melhor proporção de BC-TiO₂ é de 1:1, com a temperatura de calcinação ideal estabelecida em 500°C. A cinética de remoção do herbicida 2,4-D para os catalisadores de biocarvão (BC) e dióxido de titânio (TiO₂) é ilustrada na Figura 11.

Figura 11 - Fotocatálise do herbicida 2,4-D para catalisadores obtidos para os diferentes biocarvões e o TiO_2 .



Legenda: Concentração inicial do 2,4-D: 50,0 mg L⁻¹; dosagem de catalisador: 1,000 g L⁻¹. Tempo de adsorção: 0,5 h.

Fonte: Do autor (2024).

Os resultados obtidos evidenciam a eficácia dos catalisadores BDTX na remoção do herbicida 2,4-D, destacando que a combinação do biocarvão com o TiO_2 aumenta a porcentagem de remoção do pesticida após 0,5 h de incidência de radiação, sendo que esse efeito aumentou na ordem BDT500 < BDT700 < BDT800 < BDT900 < BDT1000, possivelmente devido às propriedades adsorptivas do biocarvão formador do catalisador. Os catalisadores com a maior capacidade de remoção foram o BDT900 e o BDT1000, ambos alcançando uma eficiência de 92,1% na remoção do 2,4-D após 4 h de lâmpada ligada.

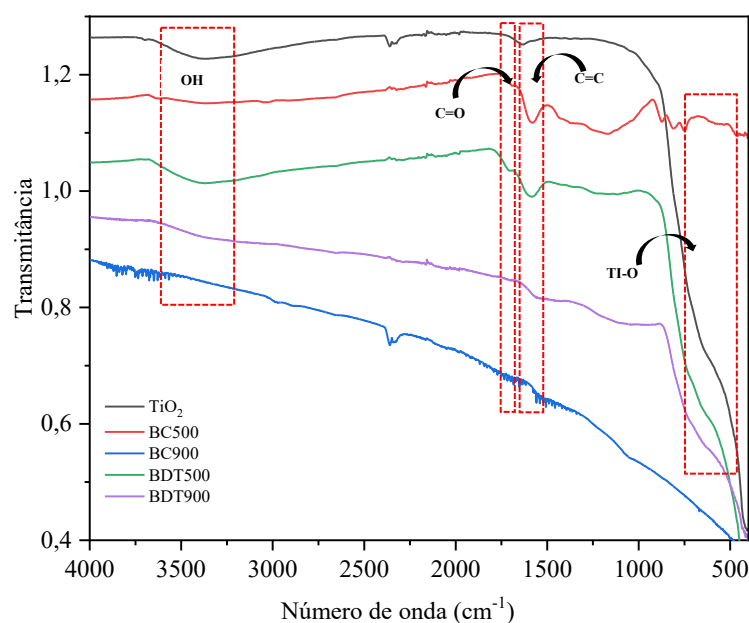
Baseado nesses resultados, o catalisador selecionado para conduzir os experimentos de caracterização e fotocatalise mais detalhados foi o BDT900. A escolha do BDT900 se justifica pela sua superior eficiência de remoção do herbicida em comparação aos demais materiais testados, tornando-o o candidato mais promissor para aplicações práticas na remoção dos herbicidas 2,4-D e picloram. Experimentos de caracterização foram por vezes realizados com os materiais precursores do BDT900, bem como dos materiais BC500 e BTD500, a fim de elucidar alguns efeitos da temperatura de pirólise sobre a diferença de comportamento entre os materiais produzidos.

5.3 Caracterização dos materiais

5.3.1 Análise de FTIR

A análise espectroscópica vibracional na região do infravermelho foi utilizada para identificar os diversos grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais obtidos. Os espectros de FTIR revelaram uma variedade de grupos funcionais presentes nos materiais investigados, como ilustrado na Figura 12.

Figura 12 - Espectros de FTIR para os catalisadores BDT500 e BT900 e seus precursores.



Fonte: Do autor (2024).

Na comparação entre os espectros dos materiais investigados, observam-se bandas mais proeminentes nas regiões em torno dos números de onda de aproximadamente 3400, 1720, 1640 e 700-400 cm^{-1} , com algumas das bandas ausentes para os materiais oriundos de processos pirolíticos a 900°C.

Para o biocarvão BC500, a banda larga e de baixa intensidade presente na região de 3400 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento vibracional da ligação O-H de grupos funcionais hidroxila de álcoois, fenóis e ácidos carboxílicos (Wang *et al.*, 2020). Com o aumento da temperatura de pirólise a que os materiais foram submetidos, essa banda tornou-se ausente no BC900, o que pode ser atribuído ao desaparecimento dos grupos oxigenados do material. Para

os catalisadores BDT500 e BDT900 e para o TiO_2 , a presença dessa banda está principalmente relacionada aos modos de estiramento OH de grupos hidroxila superficiais e moléculas de água adsorvidas ligadas por ligações de hidrogênio ao óxido (López *et al.*, 2023).

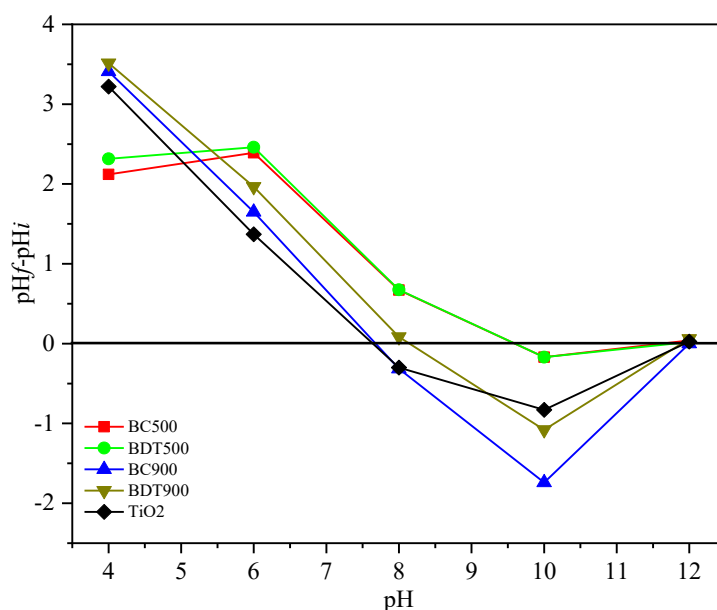
Para BC500 e BDT500, em 1720 cm^{-1} , observam-se bandas atribuídas ao estiramento C=O relacionados à presença de grupos carboxílicos e carbonílicos presentes nesses materiais (de Castro *et al.*, 2023). A presença da banda localizada em 1640 cm^{-1} nesses materiais pode ser atribuída às ligações C=C de compostos aromáticos associada à presença de anéis aromáticos provenientes da lignina e/ou das estruturas grafíticas geradas no processo de pirólise (Bakri; Jayamani, 2016; Miranda *et al.*, 2021). Para os materiais BC900 e BDT900, essa banda também aparece e está majoritariamente relacionada à formação das estruturas grafíticas (De Castro *et al.*, 2022). A presença da banda em 1630 cm^{-1} no TiO_2 pode estar relacionada ao modo de flexão dos grupos OH devido às moléculas de água adsorvidas (Castilla-Caballero *et al.*, 2023).

Por fim, uma banda de alta intensidade e larga na região entre $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ presente tanto no dióxido de titânio quanto nos catalisadores investigados, é característica dos estiramentos de ligação Ti-O (Castilla-Caballero *et al.*, 2023).

5.3.2 pHPCZ

Considerando o potencial de adsorção dos materiais produzidos, atribuído às propriedades superficiais dos biocarvões, conhecer o pH no ponto de carga zero dos materiais é fundamental. Isso porque, em sistemas aquosos, o pH da solução pode influenciar as propriedades de adsorção devido à protonação e desprotonação dos grupos funcionais na superfície dos materiais e da molécula alvo. De acordo com Tan *et al.* (2015), as superfícies adsorventes são carregadas negativamente quando o pH da solução é maior que o pH_{PCZ} . Por outro lado, se o pH for menor que o valor de PCZ, as superfícies serão carregadas positivamente. Ou seja, os valores de pH_{PCZ} indicam o pH no qual a superfície do material se torna eletricamente neutra, sendo essa característica influenciada principalmente pelo tipo de biomassa e pelas condições de tratamento térmico (Li *et al.*, 2017). Os resultados experimentais revelaram que os PCZ dos materiais BC500, BC900, BDT500, BDT900 e TiO_2 foram 9,58, 7,66, 9,57, 8,11 e 7,60, respectivamente, conforme apresentado na Figura 13.

Figura 13 - Variação do pH em função do pH inicial do sistema para o BC500, BC900, BDT500, BDT900 e TiO₂.



Fonte: Do autor (2024).

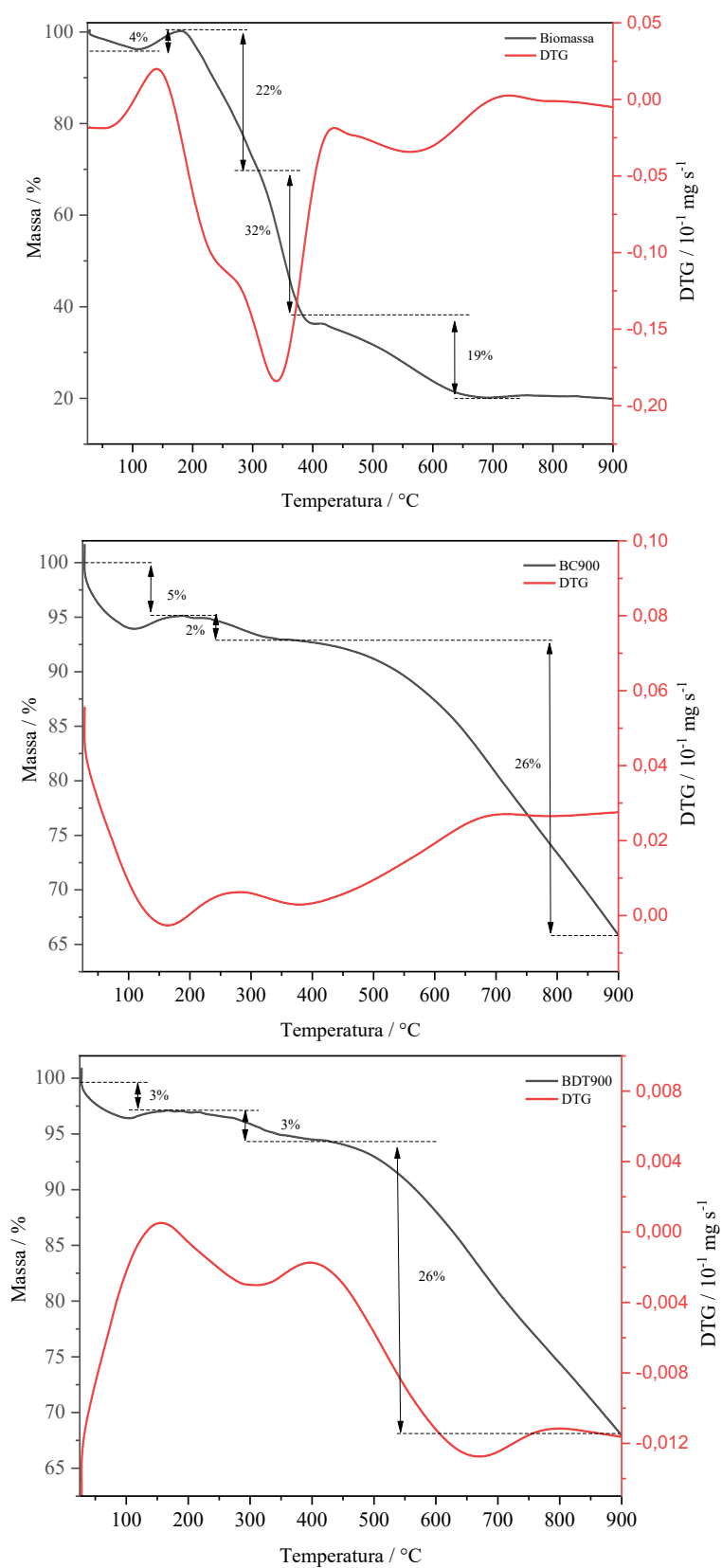
Observa-se que com o aumento da temperatura de pirólise de 500 para 900 °C, seja para o catalisador ou não, há uma tendência de diminuição no pH_{PCZ} do biocarvão. Essa variação pode ser atribuída principalmente às mudanças na composição química resultantes das diferentes condições de pirólise. A pirólise a 500°C resulta num maior rendimento do biocarvão durante a pirólise e, portanto, tende a preservar uma menor proporção de compostos inorgânicos, como carbonatos e minerais básicos, que contribuem para um pH_{PCZ} mais elevado (Zhang *et al.*, 2020 e Tripathi; Sahu e Ganesan. 2016). Em contraste, a pirólise a 900°C promove uma decomposição mais acentuada de compostos orgânicos voláteis e a formação de estruturas de carbono mais estáveis e aromáticas, mantendo uma maior proporção de cinzas, contribuindo para a redução do pH_{PCZ}.

5.3.3 TGA

A análise de termogravimetria (TGA) foi conduzida para a biomassa do bagaço de cana-de-açúcar e os catalisadores BC900 e BDT900, com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos materiais. As etapas de perda de massa para cada material estão detalhadas na Figura 14. As curvas obtidas revelaram um perfil de perda de massa em várias etapas para a biomassa, diferente do observado para os demais materiais. A massa residual estimada a 900°C foi de 20,0% para a biomassa, 68,0% para BC900 e 68,0% para BDT900. Essa variação nas massas residuais reflete uma significativa diferença entre a biomassa in natura e os materiais a base de BC, evidenciando o impacto da pirólise no comportamento térmico dos materiais analisados.

O primeiro evento térmico observado para todos os materiais ocorreu em torno de até 150 °C e foram atribuídos à perda de umidade (Li; Chen, 2018). Para a biomassa, a degradação térmica é caracterizada por três estágios: o primeiro e o segundo estágio, que ocorreram entre 160-250 °C e 250-370 °C, corresponderam a uma rápida perda de massa de 22,0% e 32,0% respectivamente, associados principalmente à decomposição de hemicelulose e celulose (Galina *et al.*, 2019). A partir dessa temperatura, uma perda de massa gradual e mais lenta de aproximadamente 19,0% ocorreu entre 370 e 700 °C, associada principalmente à decomposição da lignina (de Castro *et al.*, 2023). Para o BC900 e BDT900, os perfis de degradação térmica foram similares, indicando que a formação do catalisador não alterou a estabilidade térmica do biocarvão. Para ambos os materiais, uma perda de massa de cerca de 28-29,0% na faixa de temperatura acima de 300°C, que pode ser associada à decomposição de qualquer resíduo de lignina ou outros componentes remanescentes que não foram completamente transformados durante o processo de pirólise.

Figura 14 - Análise termogravimétrica.



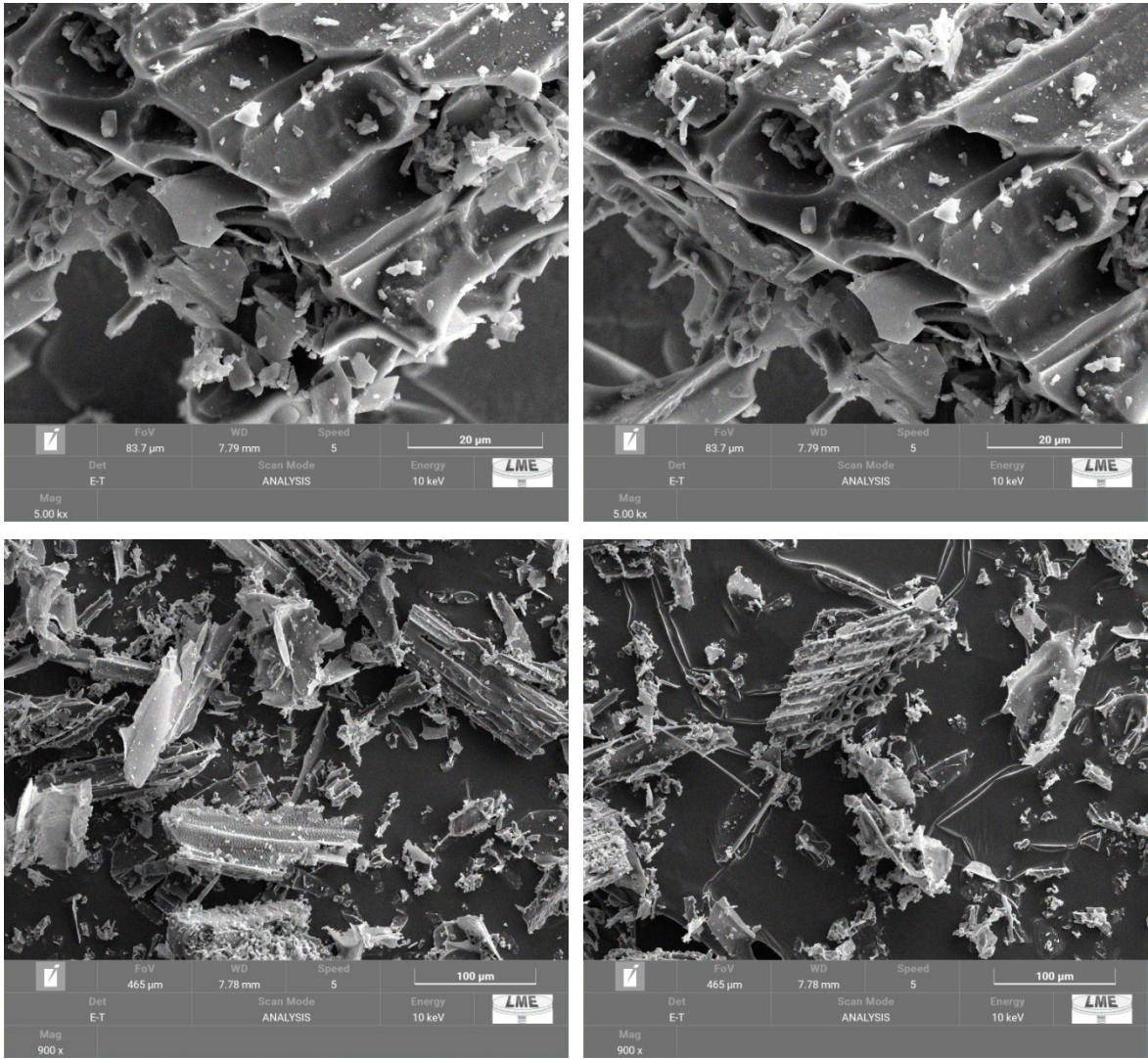
Legenda: Condições: taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ na faixa de 25 a 900 $^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de N_2 de 50 mL min^{-1} .

Fonte: Do autor (2024).

5.3.4 MEV

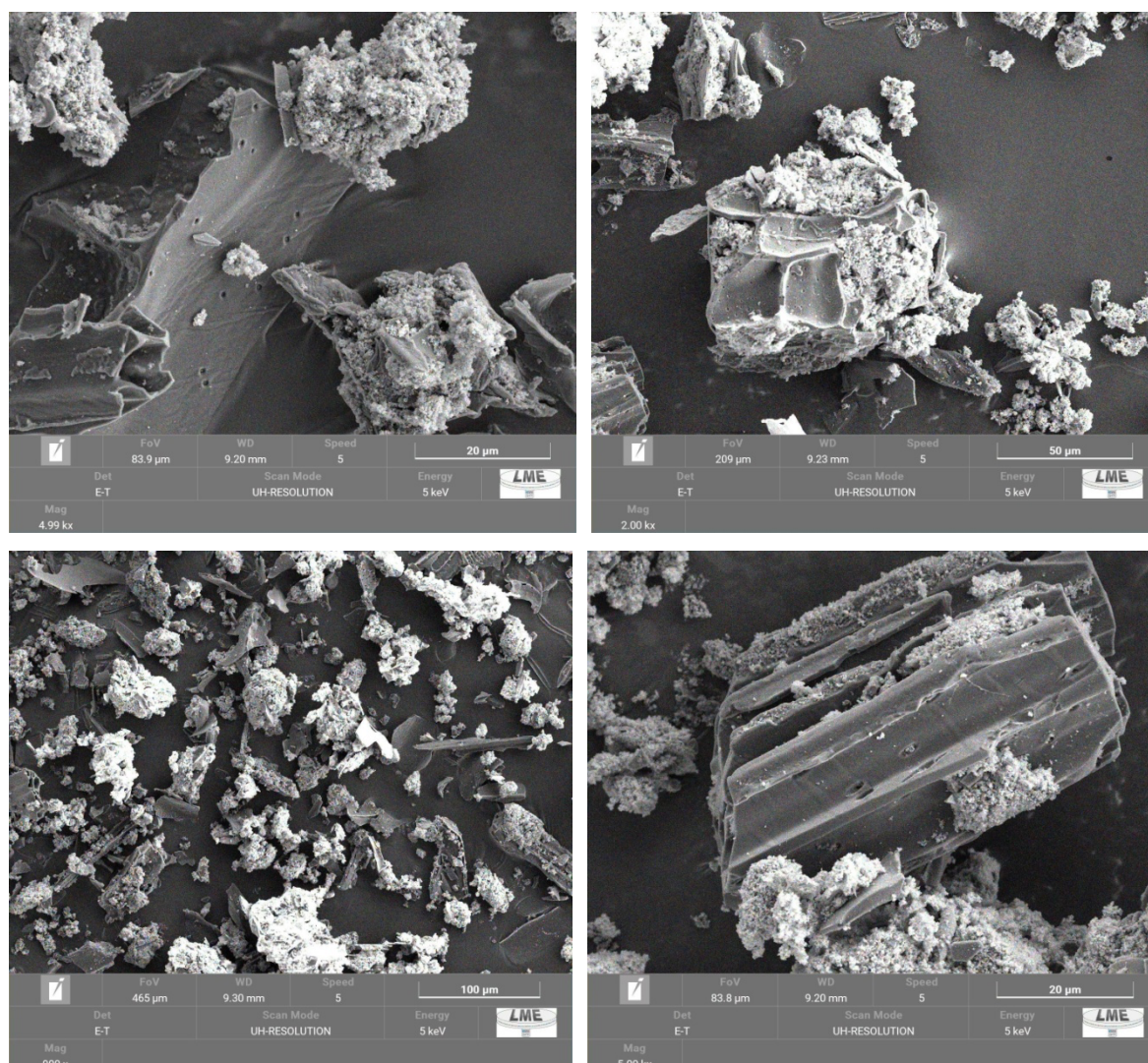
As micrografias do BC900 e do BDT900 obtidas por MEV são mostradas nas Figuras 15 e 16 respectivamente.

Figura 15 – Micrografias obtidas por MEV para o BC900.



Fonte: Do autor (2024).

Figura 16 - Micrografias obtidas por MEV para o BDT900.

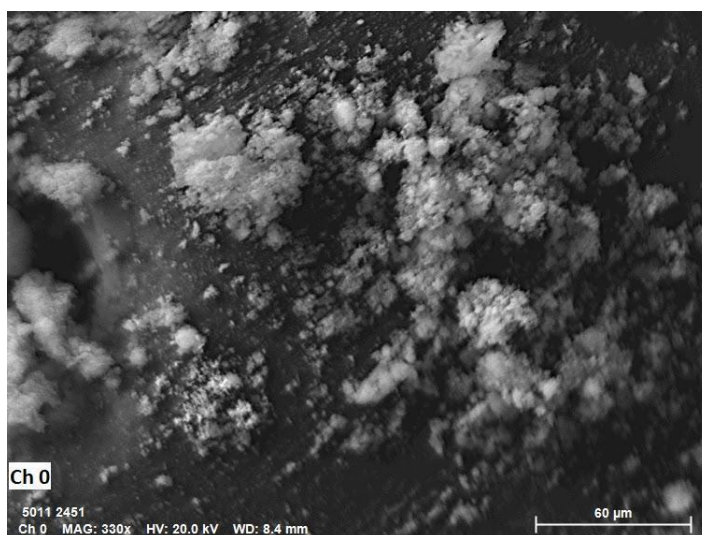


Fonte: Do autor (2024).

O biocarvão BC900 exibiu uma superfície irregular, caracterizada por canais de diversos tamanhos e filamentos orientados paralelamente ao longo do material (Figura 15). Estudos recentes demonstram que o aumento da temperatura de pirólise pode melhorar significativamente as propriedades dos poros do biocarvão (Zafeer *et al.*, 2024). De fato, uma característica notável para o BC900 é a presença de uma estrutura semelhante a uma colmeia, comparável à estrutura descrita por de Almeida *et al.* (2022). Essa estrutura é atribuída à formação de um esqueleto carbonáceo que replica a estrutura capilar biológica da biomassa de cana-de-açúcar. Além disso, a análise de MEV do BC900 revelou a presença de pequenas partículas de formatos variados depositada sobre a matriz dominante do material, possivelmente resultante da preservação de produtos minerais gerados durante a pirólise a altas temperaturas (de Almeida *et al.*, 2022).

De maneira semelhante, o catalisador BDT900 (Figura 16) apresenta claramente uma mistura de fases mais complexa. Uma dessas fases é similar àquela do BC900, apresentando uma morfologia com predominância de filamentos orientados ao longo da superfície e canais que percorrem longitudinalmente o material. Isso indica que o tratamento ao qual o BDT900 foi submetido (que incluiu o uso de banho ultrassônico em álcool isopropílico e posterior calcinação a 500°C) não comprometeu significativamente a estrutura morfológica do biocarvão precursor. A outra fase observada nas micrografias, em tom mais claro, é possivelmente referente à presença de partículas de dióxido de titânio presentes nas cavidades da matriz do biocarvão, corroborando o que foi indicado pelo FTIR (Figura 12). A forma dessas partículas se assemelha ao formato observado na micrografia do TiO₂ (Figura 17).

Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura para o TiO₂.



Fonte: Do autor (2024).

Apesar de se identificar uma boa distribuição das partículas de TiO₂ depositadas nas cavidades da matriz do biocarvão (Figura 16), onde essas cavidades favorecem a dispersão das partículas do óxido, há áreas de superfície com nenhuma impregnação de óxido, atribuídas à tendência do TiO₂ a se aglomerar durante o processo de calcinação na presença de biocarvões (Lu *et al.*, 2019; Castilla-Caballero *et al.*, 2023). Apesar dessa aglomeração, é evidente que a maior parcela do óxido se encontra depositada na superfície carbonácea.

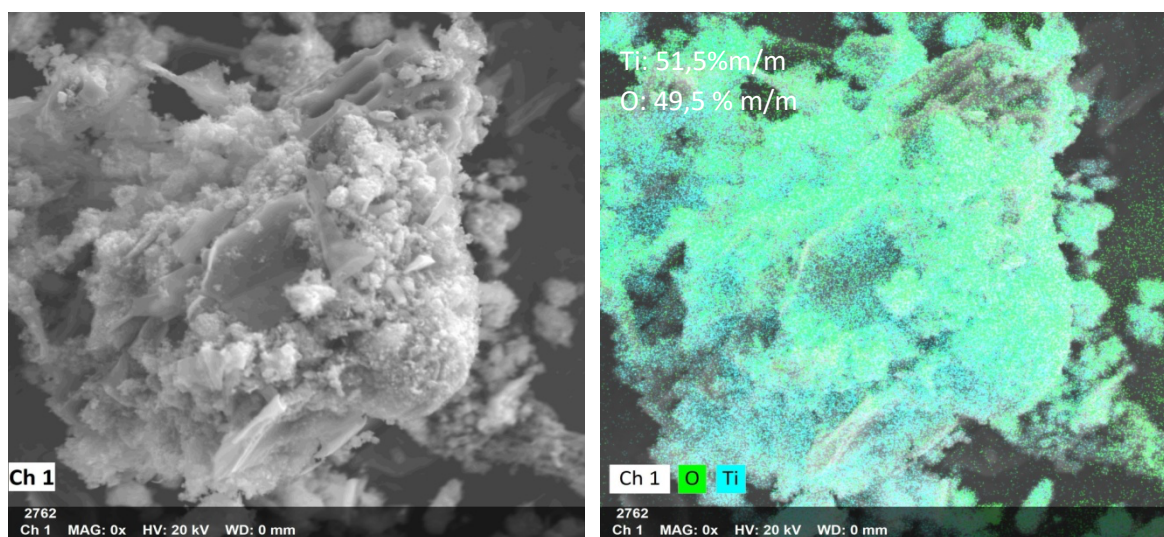
É importante destacar que ao comparar a morfologia do biocarvão BC900 com a matriz de carvão no catalisador BDT900, observam-se algumas diferenças na estrutura e na distribuição de cavidades. No BC900, a estrutura apresenta uma superfície caracterizada por

um número maior de canais orientados paralelamente ao longo do material, com a presença de cavidades obstruídas. Por outro lado, a estrutura carbonácea no catalisador BDT900 exibe maior fragmentação, porém com a presença de cavidades desobstruídas que estão em parte preenchidas pelo óxido. Castilla-Caballero *et al.* (2023), por meio de imagens de MEV, identificaram uma dispersão e imobilização eficaz das partículas de TiO_2 (aerioxide P25) na superfície do biocarvão obtido da casca de coco. No catalisador produzido a partir de biocarvão com pirólise a 396°C e calcinação a 488°C , com uma relação TiO_2 @biocarvão de 1,26, verificou-se a distribuição de TiO_2 sobre a superfície do biocarvão, preenchendo as cavidades e promovendo uma interação eficiente entre os componentes do catalisador. De forma semelhante, Lu *et al.* (2019) também observaram, em compósitos de TiO_2 @biocarvão formados por biocarvões obtidos a uma temperatura de pirólise de 700°C e calcinados a 500°C , com uma razão BC/ TiO_2 de 0,5:1, uma morfologia comparável, com as partículas de TiO_2 distribuídas de maneira uniforme sobre a superfície do biocarvão.

5.3.5 EDS

A espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDS) é um método que fornece uma análise semi-quantitativa da composição elementar da superfície dos materiais e pode ajudar a descrever a distribuição de elementos presentes nas camadas externas dos materiais analisados. O mapa de elementos do BDT900 é mostrado na Figura 18.

Figura 18 – Mapa de elementos para o BDT900.



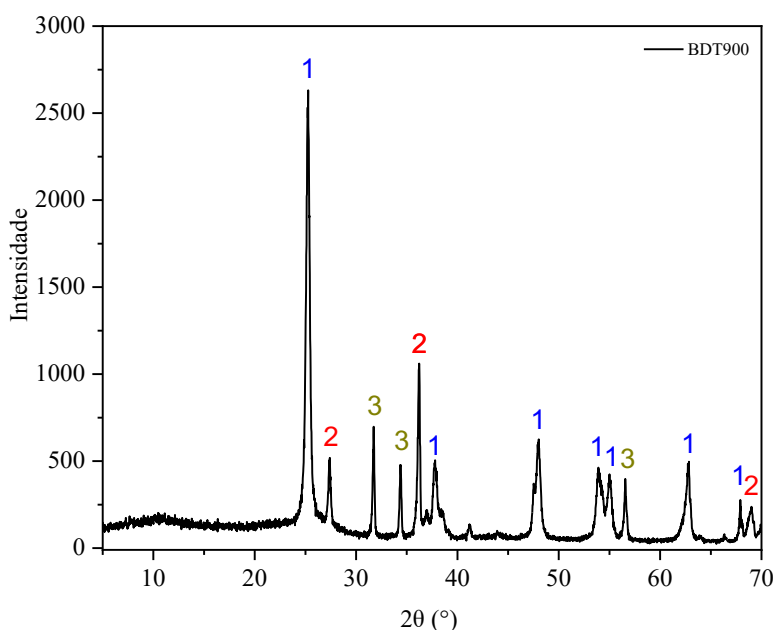
Fonte: Do autor (2024).

O catalisador BDT900 apresentou uma composição elemental contendo os elementos oxigênio (48,45%) e titânio (51,54%), indicando a impregnação do material com dióxido de titânio foi eficiente e que o óxido está bem distribuído sobre a superfície do material na região analisada.

5.3.6 DRX

Na Figura 19, os padrões de difração de raios X (DRX) do catalisador BDT900 são mostrados.

Figura 19 – Difratoograma do BDT900.



Legenda: Difratoogramas de raios X do BDT900 produzido com temperatura de calcinação de 500C. Proporção de TiO₂/BC900 1:1 (m/m). Fase anatase (1), Fase rutilo (2), Fase óxido de zinco (3).

Fonte: Do autor (2024).

O difratograma do catalisador BDT900 revela picos bem definidos que correspondem a diferentes estruturas cristalinas do dióxido de titânio. A identificação das fases cristalográficas foi realizada com base nos códigos do Crystallography Open Database (COD-ID): anatase (1) – 9009086, rutilo (2) – 9004142, e óxido de zinco (3) – 9004178. Observa-se no difratograma a presença de picos bem definidos associados principalmente às fases anatase e rutilo do TiO₂.

Além disso, identificam-se picos relacionados ao óxido de zinco (3). A presença de óxido de zinco detectada no catalisador é atribuída a uma possível contaminação do material TiO₂ Aeroxide P-25. É importante ressaltar que, em todas as etapas do desenvolvimento, não houve qualquer introdução intencional ou manipulação de óxido de zinco. Todo o processo foi conduzido com rigoroso controle de reagentes e materiais utilizados.

A coexistência das fases cristalinas anatase e rutilo do TiO₂ é observada, o que é consistente com o comportamento relatado para o TiO₂ Aeroxide a temperaturas abaixo de 600 °C (Castilla-Caballero *et al.*, 2023). No difratograma destaca-se um pico de baixa altura e bem definido em $2\theta \approx 44^\circ$, atribuído à estrutura de carbono. Neste caso, a alta temperatura de pirólise contribuiu para o desenvolvimento de uma fase mais cristalina do biocarvão, como já relatado por Castilla-Caballero *et al.* 2023.

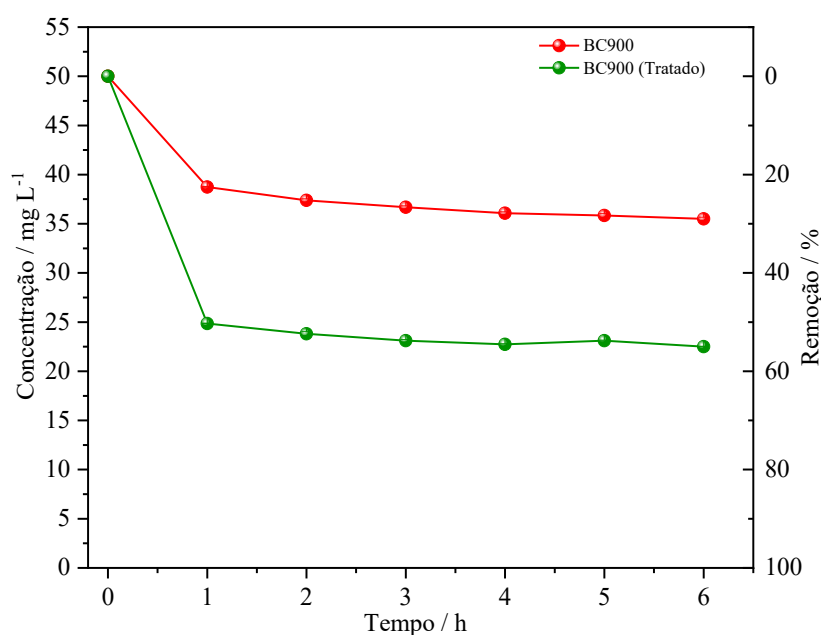
Vale destacar que a fase anatase do TiO₂ é conhecida por sua alta atividade catalítica devido a fatores como maior vacância de oxigênio nos cristais, baixa constante dielétrica e densidade de massa, e alta mobilidade eletrônica (Ola; Maroto-Valer, 2015). No entanto, o TiO₂ comercial utilizado neste estudo é uma mistura de 80% de anatase e 20% de rutilo, resultando numa melhor atividade fotocatalítica do que o anatase puro devido aos efeitos sinérgicos das duas fases cristalinas (García-Montelongo *et al.*, 2015). A eficiência fotocatalítica pode ser aprimorada pela mistura de anatase com uma pequena porcentagem de rutilo, uma vez que a recombinação de elétrons/buracos é minimizada pela criação de poços de energia, que atuam como armadilhas de elétrons devido à lacuna de banda menor do rutilo em comparação com a anatase (Ola; Maroto-Valer, 2015).

5.4 Efeito da metodologia de preparo do catalisador sobre as propriedades adsorptivas do biocarvão.

No desenvolvimento de novos catalisadores, é fundamental determinar a contribuição dos processos adsorptivos dos materiais a fim de elucidar os mecanismos de remoção e comparar o desempenho de diferentes catalisadores. Os biocarvões têm ganhado destaque na pesquisa devido à sua grande área de superfície específica, fácil regulação da estrutura dos poros, e locais ativos acessíveis, sendo amplamente utilizados em diversas aplicações, incluindo adsorção (Wang *et al.*, 2022), como já evidenciado nos ensaios de adsorção (Figura 10). Entretanto, a preparação desses materiais combinada com o uso de ultrassom é considerada uma abordagem verde que pode melhorar suas propriedades adsorptivas, além de ajudar na resolução de problemas de poluição (Peter; Chabot; Loranger, 2021; Wang *et al.*, 2022). Assim, a fim de

avaliar a influência do processo de obtenção do catalisador BDT900 sobre a sua capacidade adsorptiva, o biocarvão BC900 foi submetido aos mesmos tratamentos aplicados durante o preparo do catalisador, incluindo sonicação (160W-42KHz) e calcinação (500°C-1h). A cinética de adsorção dos materiais BC900 e BC900(tratado) no reator de fotocatalise com a luz desligada foi avaliada para a remoção de picloram é apresentada na Figura 20.

Figura 20 - Cinética de adsorção de picloram utilizando BC900 e BC900(tratado).



Legenda: Concentração inicial de picloram: 50,0 mg L⁻¹; volume inicial: 200 mL; dosagem: 0,500 g L⁻¹; temperatura: ~20°C. O experimento foi conduzido no escuro.

Fonte: Do autor (2024).

Os resultados demonstraram que após 1 h de contato, a maior parcela da adsorção acontece, com o BC900(tratado) exibindo um aumento na capacidade de adsorção de picloram de 22,6% para 50,3%. A partir desse período, a porcentagem de remoção aumenta pouco para ambos os materiais. O aumento no desempenho de remoção do BC900(tratado) possivelmente está atribuído ao processo de sonicação, que contribuiu para desobstruir os poros e cavidades do material, facilitando uma maior interação do biocarvão com o adsorvato. A análise por microscopia eletrônica de varredura (Figura 15) revelou a presença de pequenos fragmentos nas cavidades do BC900, sugerindo a presença de compostos inorgânicos que podem obstruir os poros e prejudicar a adsorção. Por outro lado, fica evidente que a fase carbonácea do BDT900

se apresentou mais “limpa”, sugerindo desbloqueio dos poros (Figura 16), ora preenchidos pelo TiO_2 no caso do catalisador. Wang *et al.* (2022) apontam que a cavitação induzida pelo ultrassom pode causar esfoliação, o que afeta significativamente a porosidade e as propriedades físicas de adsorção dos biocarvões.

Os estudos cinéticos, isotérmicos e termodinâmicos com biocarvões de lascas de madeira demonstraram propriedades aprimoradas de adsorção em amostras pré-tratadas por ultrassom com baixa frequência (40KWz) se comparadas a não tratadas. As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que os canais semelhantes a fendas na superfície do BC estavam limpos de microfibras e apresentavam mais rupturas em comparação ao BC não tratado. Essas cavidades desobstruídas aumentaram as chances de interações na superfície do material. Nesse estudo, as amostras tratadas a 40 kHz mostraram uma capacidade de adsorção 52,0% maior em relação à amostra não tratada (Peter, Chabot e Loranger, 2020).

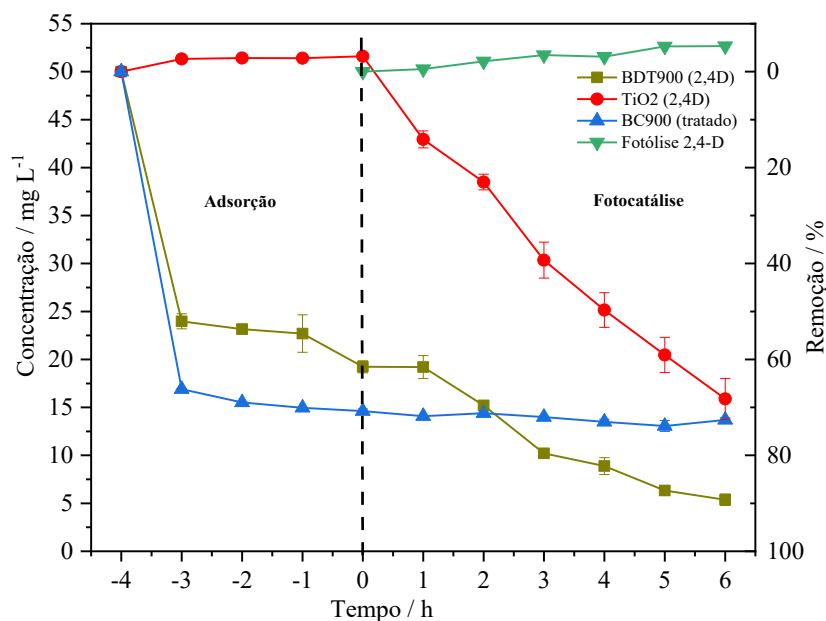
Para uma melhor compreensão da influência do ultrassom, Lisowski *et al.* (2017) compararam um material híbrido de biocarvão/ TiO_2 obtido pelo método de impregnação úmida assistida por ultrassom (35KWz–560W–1h) em comparação com o método de impregnação úmida sem ultrassom. Os resultados indicaram um aumento de 65,0% da área de superfície (BET) pelo método de impregnação úmida assistida por ultrassom em comparação ao método sem ultrassom. Vale ressaltar que os resultados obtidos pelo método de impregnação úmida assistida por ultrassom mostraram um efeito significativo da sonicação nas propriedades texturais. A maior área BET foi atribuída ao efeito do banho ultrassônico, pois pode produzir trincas e aumentar a estrutura mesoporosa do material híbrido. Esses resultados indicam que o tratamento ultrassônico não apenas desobstruiu os poros, mas provavelmente aumentou a área superficial do BC900, potencializando a capacidade adsortiva do material.

5.5 Cinética de fotocatalise

5.5.1 Remoção de 2,4-D

A Figura 21 apresenta a cinética de remoção do herbicida 2,4-D pelo catalisador BDT900 e pelo TiO_2 , e revelaram diferenças significativas na eficiência dos dois materiais, tanto na fase de adsorção (fase escura) quanto na fase de fotocatalise (fase clara).

Figura 21 - Cinética de remoção de 2,4-D utilizando o catalisador BDT900 e TiO_2 .



Legenda: Concentração inicial de 2,4-D: $50,0 \text{ mg L}^{-1}$; volume inicial de solução: 200 mL; dosagens: 1 g L^{-1} de BDT900 e $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 . O tempo 0 corresponde ao tempo no qual a luz foi ligada. Resultados de fotólise do herbicida e de adsorção pelo BC900(tratado) são apresentados para comparação.

Fonte: Do autor (2024).

Na fase inicial de adsorção, o BDT900 demonstrou uma eficiência de remoção notável, removendo 50,4% do 2,4-D na primeira h e alcançando 60,1% ao final de 4 h. Em contrapartida, o TiO_2 não apresentou nenhuma capacidade de adsorção, confirmando que a remoção inicial de 2,4-D pelo BDT900 deve-se às propriedades adsorventes do biocarvão.

Quando as lâmpadas UV-C foram ligadas, observou-se a ação fotocatalítica do TiO_2 . Após 1 h de fotocatalise, o TiO_2 conseguiu remover 14,1% do 2,4-D, enquanto o BDT900 manteve sua remoção em 60,7%. Após 3 h sob radiação UV-C, a eficiência de remoção do TiO_2 aumentou para 39,3%, enquanto o BDT900, combinando os processos de adsorção e fotocatalise, alcançou 78,9% de remoção do 2,4-D. Ao final de 6 h sob incidência da luz, o BDT900 removeu 89,2% do herbicida, superando o TiO_2 , que removeu 68,2%.

Esses resultados demonstram que o BDT900 possui uma capacidade adsorvente importante, removendo mais da metade da concentração de 2,4-D por adsorção. Além disso, sua capacidade fotocatalítica contribuiu para uma remoção de 89,2% do herbicida, evidenciando que o catalisador proporciona uma remoção mais rápida e eficaz do 2,4-D em comparação ao TiO_2 puro.

O mecanismo de adsorção pelo catalisador envolve a ação do biocarvão presente na estrutura do material. Para o 2,4-D, os elétrons π do anel aromático da molécula podem interagir com os sistemas de elétrons π das ligações $\text{C}=\text{C}$ do BC900 (Tong; McNamara; Mayer, 2019; Dai *et al.*, 2019). Para esses mecanismos o anel aromático do 2,4-D e a estrutura grafitica do biocarvão podem atuar como aceitador e doador de elétrons π (Souza *et al.*, 2024). Essas interações π - π estabilizam a adsorção dos herbicidas na superfície do BC900, aumentando sua eficiência na remoção do 2,4-D. A adsorção inicial desempenha um papel crucial na remoção de grandes quantidades do herbicida, conferindo ao BDT900 uma vantagem significativa sobre o TiO_2 , que depende exclusivamente da fotocatalise.

Os processos oxidativos observados nos sistemas em estudo, geralmente estão associados ao mecanismo de excitação e recombinação dos elétrons entre a banda de valência (VB) e a banda de condução (CB), após a absorção de fótons com energia igual ou superior ao *bandgap* óptico do semicondutor. A absorção dos fótons excita os elétrons para a banda de condução, criando pares de elétron/buraco (e^-/h^+). Na banda de valência, esses buracos oxidam moléculas de água, gerando radicais hidroxila ($\text{HO}\bullet$) e íons H^+ . Por outro lado, na banda de condução, os elétrons excitados são capturados por moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície, resultando na formação de radicais superóxido ($\text{O}_2\bullet^-$). Em presença de íons H^+ , esses radicais superóxido geram radicais hidroperóxidos ($\text{HO}_2\bullet$) (Nobre *et al.*, 2019).

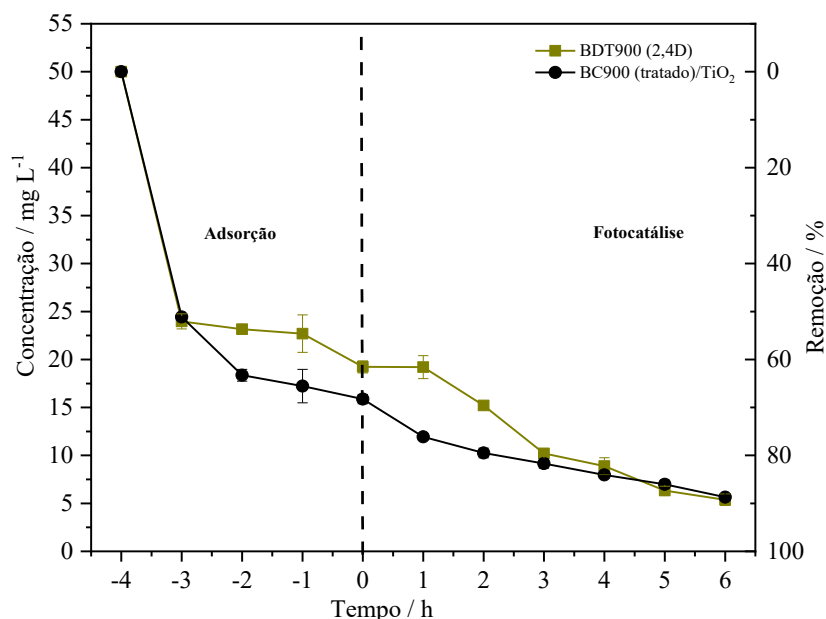
Nas condições operacionais deste trabalho, é provável que a principal via de oxidação fotocatalítica do 2,4-D ocorra através da homólise da ligação carbono-oxigênio em seus anéis aromáticos (Diaz *et al.*, 2016). Segundo Nobre *et al.*, (2019) e Lee e Yuliati (2017), os buracos na banda de valência e os radicais superóxido são as espécies-chave na oxidação das moléculas de ácido 2,4-D, não tendo efeito significativo dos radicais hidroxila no processo reacional. Esse mecanismo resulta na formação de vários subprodutos, incluindo o 2,4-diclorofenol (2,4-DCP), um intermediário importante na via de degradação. No entanto, os radicais formados facilitam a decomposição do herbicida em compostos orgânicos menores, conduzindo à mineralização quase completa do 2,4-D (Okcu; Okten; Yalcuk, 2019).

Os resultados indicam que o BDT900 pode ser uma solução mais robusta e eficiente para a remoção do 2,4-D, oferecendo um sistema de tratamento que combina as vantagens da

rápida adsorção e da fotocatalise eficiente. Isso ficou evidente mesmo quando o tempo de luz desligada foi curto, como mostrado na Figura 11. Isso pode ter implicações importantes para o desenvolvimento de tecnologias de remediação ambiental, especialmente em contextos em que é necessário remover contaminantes de maneira eficaz em tempos curtos de tratamento.

Diante dos resultados obtidos, uma importante questão em aberto é sobre o efeito sinérgico desempenhado pela combinação entre o TiO_2 e o BC900(tratado), o que tem sido explorado de forma limitada na literatura. Para preencher essa lacuna de conhecimento, foram realizados experimentos de remoção do herbicida pela mistura de BC900(tratado) + TiO_2 , mantidas as proporções para preparo do catalisador BDT900, em duas condições: i) a remoção foi avaliada após 4 h de adsorção (escuro) seguidas de 6 h de experimento sob incidência de luz (Figura 22) e ii) a remoção foi avaliada com a lâmpada UV-C ligada por 6 h, permitindo que a adsorção e a fotocatalise ocorressem simultaneamente (Figura 23). Ambos os testes foram conduzidos para possibilitar uma análise comparativa do desempenho do catalisador em relação à sua mistura de componentes precursores, permitindo avaliar possíveis perdas ou ganhos na eficiência de adsorção e fotocatalise.

Figura 22 - Cinética de remoção do herbicida 2,4-D utilizando o catalisador BDT900 e uma mistura de BC900 e TiO_2 .



Legenda: Concentração inicial de 2,4-D: $50,0 \text{ mg L}^{-1}$; volume inicial de solução: 200 mL; dosagens: 1 g L^{-1} de BDT900 ou de BC900(tratado) + TiO_2 na proporção mássica de 1:1. O tempo 0 corresponde ao tempo no qual a luz foi ligada.

Fonte: Do autor (2024).

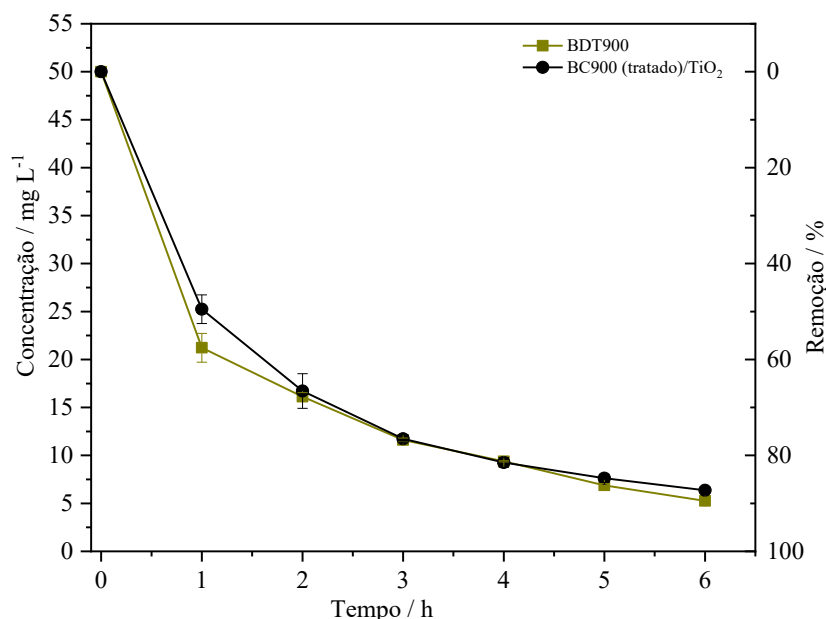
Ao avaliar a cinética de fotocatálise e adsorção do catalisador BDT900 e da mistura de BC900(tratado) + TiO_2 (Figura 22), observam-se comportamentos distintos que oferecem uma visão mais aprofundada sobre os mecanismos de remoção do 2,4-D. Para a fase escura (sem incidência de luz), observa-se uma menor capacidade adsorptiva do BDT900 (50,4% do 2,4-D removido na primeira hora, alcançando 60,1% ao final de 4 h) em comparação à mistura de BC900(tratado) + TiO_2 (51,1% na primeira hora, atingindo 68,2% ao final de 4 h), sugerindo que a impregnação do TiO_2 na superfície do biocarvão (ver Figura 16 e discussão sobre MEV) indisponibilizou parte dos sítios adsorptivos, reduzindo a eficiência inicial de adsorção do herbicida.

A ausência de um equilíbrio adsorptivo observado para a mistura BC900(tratado) + TiO_2 , com uma tendência de aumento contínuo na quantidade adsorvida, sugere um comportamento dinâmico possivelmente relacionado ao aumento da área superficial disponível para adsorção ao longo do tempo. Esse aumento pode ser resultado de choques entre as partículas de BC900(tratado) + TiO_2 , que possivelmente ampliam a área superficial do BC900, favorecendo sua capacidade adsorptiva.

Após 1 h de fotocatalise, a mistura de BC900(tratado) + TiO₂ demonstrou uma eficiência de remoção de 76,1% do 2,4-D, enquanto o catalisador BDT900 apresentou uma remoção de 60,7%. No entanto, após 3 h de exposição à luz, os desempenhos de ambos os materiais se tornaram comparáveis, com o BDT900 removendo 78,9% do herbicida e a mistura BC900(tratado) + TiO₂ alcançando 81,7%. É importante notar que a mistura BC900(tratado) + TiO₂ iniciou o processo fotocatalítico com uma concentração menor que a do sistema contendo BDT900 e seu desempenho fotocatalítico foi inferior. Para a mistura, o processo fotocatalítico foi responsável por remover 19,5% do 2,4-D, enquanto para o BDT900 a contribuição foi de 28,5% ao final das 6 h de luz ligada. Essa observação pode ser explicada pela dispersão das partículas de biocarvão na mistura, que reduz a incidência de luz sobre as partículas de TiO₂, comprometendo a eficiência da fotocatalise. No catalisador BDT900, as partículas de TiO₂ estão impregnadas na superfície do biocarvão, o que evita (ou minimiza) o bloqueio da luz causado por partículas isoladas de BC, favorecendo uma interação mais eficaz entre a radiação UV-C e as partículas fotocatalíticas. Apesar de essa arquitetura sugerir um desempenho fotocatalítico superior, ao final do processo, tanto o BDT900 quanto a mistura atingiram níveis de remoção de 2,4-D muito próximos, com o BDT900 removendo 89,2% e a mistura alcançando 88,7%.

Em resumo, os dados mostram que a mistura de BC900(tratado) + TiO₂ oferece uma adsorção mais robusta devido à maior disponibilidade de sítios adsorptivos no biocarvão. A inclinação mais acentuada na curva de porcentagem de remoção versus tempo na fase de fotocatalise para o BDT900, entretanto, não necessariamente indica uma fotocatalise melhorada para esse catalisador, pois a taxa de consumo do herbicida depende da lei de velocidade do processo e da concentração do herbicida. Essa diferença entre os sistemas pode orientar futuras aplicações, dependendo da necessidade de maior adsorção inicial ou de uma remoção mais completa e eficiente via fotocatalise.

Figura 23 - Cinética de remoção do herbicida 2,4-D utilizando o catalisador BDT900 e a mistura BC900(tratado) + TiO₂ com incidência de luz desde o momento inicial.



Legenda: Cinética de remoção (%) do herbicida 2,4-D (50,0 mg L⁻¹) em um sistema de 200 mL, utilizando BDT900 (1 g L⁻¹) ou BC900 (0,5 g L⁻¹) + TiO₂ (0,5 g L⁻¹). O tempo 0 corresponde ao tempo no qual a luz foi ligada.

Fonte: Do autor (2024).

Avaliando a cinética de fotodegradação realizada com a lâmpada UV-C ligada continuamente, nota-se que o desempenho do catalisador na primeira hora de fotocatalise/adsorção (Figura 23) foi semelhante ao resultado obtido no sistema conduzido em duas etapas na fase escura. No experimento com incidência contínua de luz UV-C, o catalisador removeu 57,5% do contaminante na primeira hora, enquanto no experimento em duas etapas, a remoção na primeira hora da fase escura foi de 50,4%. Isso sugere que, nos momentos iniciais, a remoção pelo processo adsorptivo continua importante e deve ser a principal, especialmente porque o TiO₂ remove menos que 20,0% na primeira hora de fotocatalise (Figura 21). Após 6 h de irradiação UV-C, os resultados de remoção do BDT900 nos dois processos investigados convergiram, atingindo 89,5% para o sistema avaliado em uma única etapa (Figura 23) e 89,2% para o sistema conduzido em duas etapas (Figura 22).

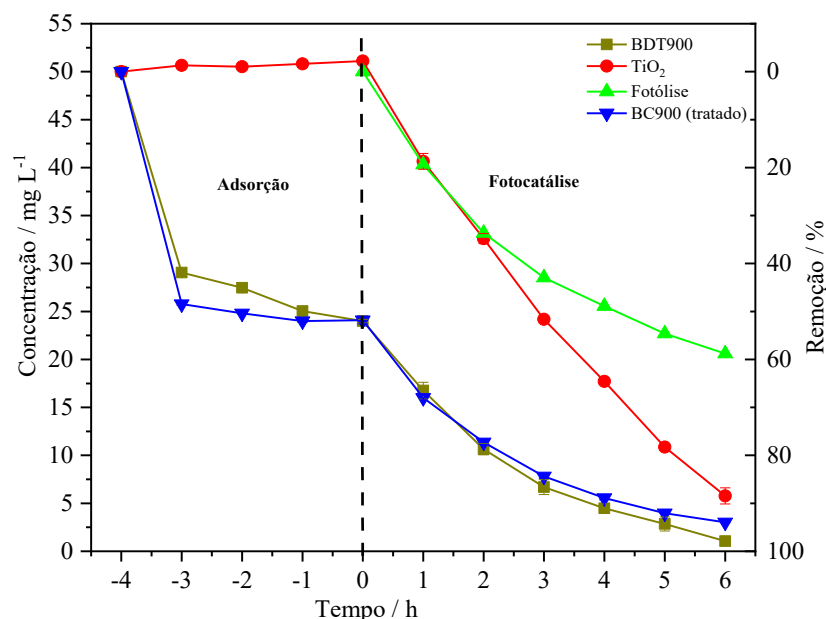
A combinação BC900(tratado) + TiO₂, ambos a 0,500 g L⁻¹, resultou em uma remoção de 49,5% do 2,4-D na primeira hora de contato, atingindo 87,2% após 6 h, resultado muito similar ao do catalisador. Tal eficiência final também foi similar à do TiO₂ puro, indicando que a combinação não proporcionou um aumento significativo na capacidade fotocatalítica além do TiO₂ isolado para longos tempos de reação, visto que nesses tempos mais longos o efeito adsorptivo tem contribuição nula para o processo de remoção nos sistemas contendo o catalisador BDT900 ou a mistura BC900(tratado) + TiO₂.

Em resumo, os resultados destacam que o BDT900 apresenta a mesma eficiência de remoção final que a mistura de BC900(tratado) + TiO₂ na remoção do herbicida 2,4-D. O TiO₂ puro, apesar de sua eficácia na fotocatalise, mostrou uma taxa remoção mais lenta nas primeiras horas de remoção, resultado da ausência do processo de adsorção.

5.5.2 Cinética de fotocatalise do picloram

Os experimentos realizados com o catalisador BDT900 e com a mistura BC900(tratado) + TiO₂ para a remoção do herbicida picloram revelaram diferenças significativas na eficiência dos materiais, tanto na fase de adsorção quanto na fase de fotocatalise (Figura 24).

Figura 24 - Cinética de remoção de picloram utilizando o catalisador BDT900 e TiO_2 .



Legenda: Concentração inicial de picloram: $50,0 \text{ mg L}^{-1}$; volume inicial de solução: 200 mL; dosagens: 1 g L^{-1} de BDT900 e $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de TiO_2 . O tempo 0 corresponde ao tempo no qual a luz foi ligada. Resultados de fotólise do herbicida e de adsorção pelo BC900(tratado) são apresentados para comparação.

Fonte: Do autor (2024).

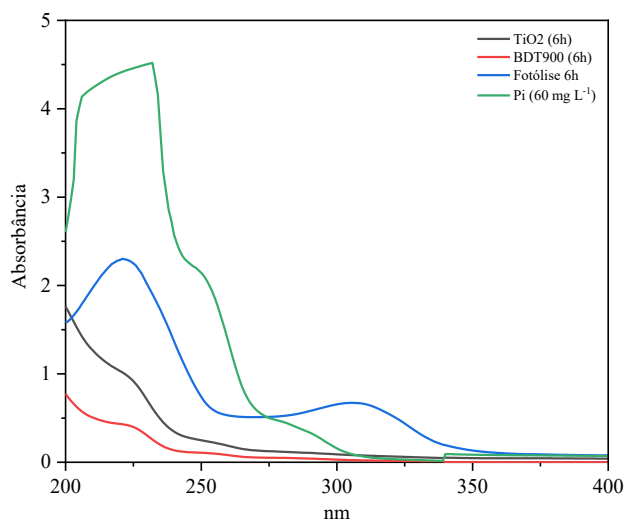
Assim como observado para o 2,4-D, o TiO_2 não apresentou capacidade adsorptiva. A remoção do picloram em função do tempo pelo BDT900 também seguiu uma tendência semelhante à observada com o 2,4-D (Figura 21), demonstrando uma elevada eficiência na adsorção do herbicida. Durante a fase de adsorção, o catalisador removeu 41,8% do herbicida na primeira hora, aumentando para 52,6% ao final de 4 h com a luz desligada. O BC900(tratado), por outro lado, apresentou uma capacidade de adsorção levemente superior ao catalisador em tempos de até 3 h de adsorção, mas alcançou a mesma eficiência de remoção de adsorção do catalisador após as 4 h de contato. Esses resultados podem ser explicados da mesma forma como já discutido para a remoção do 2,4-D na seção anterior.

Após ligar as lâmpadas UV-C, o BC900(tratado) apresentou uma tendência de remoção do picloram muito semelhante à do BDT900. O BC900(tratado) removeu 68,0% e o BDT900 66,4% após 1 h de incidência de luz UV-C e 93,9% e 97,8% após 6 h, respectivamente. Essa remoção levemente superior comparada à remoção de 2,4-D nas mesmas condições pode ser atribuída à fotólise do picloram. Nesse processo de fotólise, apenas a incidência de luz UV-C, na ausência dos fotocatalisadores, é suficiente para degradar 58,8% do herbicida. A fotólise é

suficientemente importante para que a remoção do picloram em função do tempo ocorra na mesma taxa para BC900(tratado) e BDT900. Igualmente, quando analisada a fotólise do herbicida e a fotodegradação na presença do TiO_2 nas duas primeiras horas de incidência de luz UV-C, observam-se desempenho bastante similares. Só a partir da terceira hora de incidência de luz que se nota um efeito mais importante da fotocatalise desempenhada pelo TiO_2 .

Ao comparar os espectros da solução de picloram para os processos de fotocatalise envolvendo o BDT900 e o TiO_2 com aquele do processo de fotólise, após 6 h de exposição à luz, evidencia-se uma importante contribuição do processo fotocatalítico na degradação do herbicida (Figura 25). As bandas atribuídas ao picloram em 250 nm praticamente desaparecem tanto na presença do BDT900 quanto no TiO_2 , não aparecendo nenhuma nova banda na faixa de comprimento de onda avaliada. O surgimento de intermediários e a mudança de cor mostrados na seção 5.1 mostram que os fotocatalisadores são mais eficientes na formação de compostos potencialmente menos tóxicos em solução. Entretanto estudos mais detalhados são necessários para identificar e caracterizar os intermediários formados e avaliar seu impacto ambiental.

Figura 25 – Espectros da solução de picloram após 6 h de exposição à luz UV-C na presença de BDT900 e TiO_2 .



Fonte: Do autor (2024).

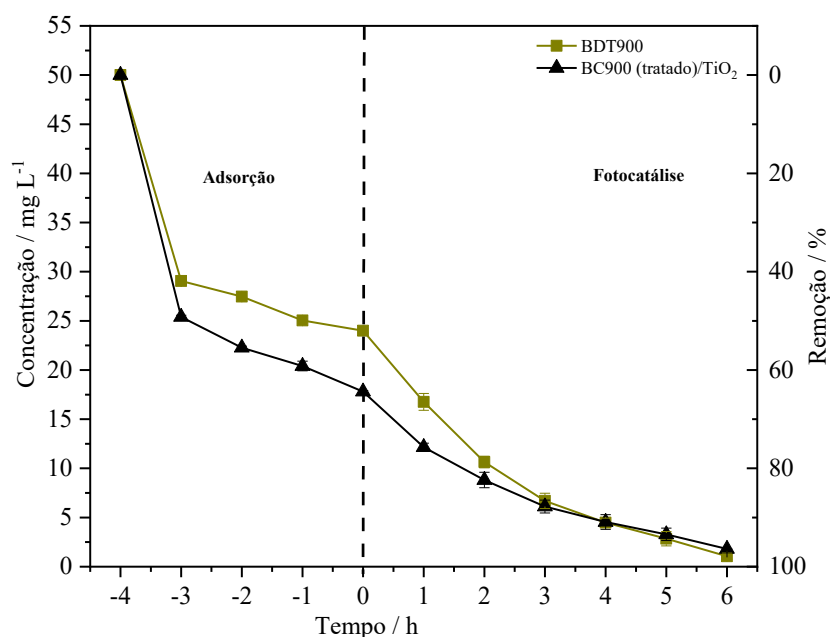
A ausência da banda em 305 nm nos sistemas contendo BDT900 e TiO_2 sugere que a presença de radicais fotogerados durante a fotocatalise é crucial para evitar a formação e a

persistência de intermediários. As lacunas da banda de valência podem oxidar espécies como H_2O e OH^- , gerando radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$), enquanto os elétrons da banda de condução podem ser capturados por espécies redutoras, como O_2 e H_2O_2 , levando à formação de radicais superóxidos ($\bullet\text{O}_2^-$) ou radicais hidroperóxido ($\bullet\text{OOH}$) na superfície do TiO_2 . Esses radicais são capazes de decompor o picloram em cloreto, amônio, nitrato e CO_2 em solução aquosa, subprodutos mais simples e menos nocivos ao ambiente. Os processos de degradação fotocatalítica do picloram podem envolver a reação entre o substrato e radicais $\text{HO}\bullet$ ou processos diretos de transferência de carga com a lacuna eletrônica da banda de valência. Segundo Abramovic *et al.*, (2011), a degradação fotocatalítica do picloram ocorre principalmente via radical $\text{HO}\bullet$, enquanto os buracos da banda de valência devem desempenhar um papel secundário. De acordo com Islam *et al.* (2020), os átomos do anel de piridina de seis membros são particularmente suscetíveis ao ataque por radicais hidroxila, especialmente os carbonos localizados nas posições C3 e C5, que contêm átomos de cloro.

Em resumo, os resultados destacam a eficácia do BDT900 e do TiO_2 não apenas na degradação inicial do picloram, mas também na prevenção da acumulação de intermediários, o que é uma vantagem significativa em processos de tratamento de efluentes. Enquanto a fotólise pode ser eficiente para degradar parcialmente os contaminantes, é a fotocatalise, mediada por materiais como o BDT900 e o TiO_2 , que garante uma degradação mais completa e segura. Portanto, a combinação desses materiais com a irradiação UV-C representa uma estratégia promissora para a remoção eficiente de herbicidas em sistemas aquáticos, mitigando os riscos associados à presença de compostos intermediários no ambiente.

Como discutido na seção 5.5, a literatura apresenta poucos estudos que comparam catalisadores com as misturas a partir das quais são desenvolvidos. Visando analisar a eficiência do catalisador BDT900 em relação à mistura de BC900(tratado) + TiO_2 , a cinética de remoção do herbicida foi comparada para esses dois sistemas (Figura 26).

Figura 26 - Cinética de remoção do herbicida picloram utilizando o catalisador BDT900, BC900(tratado), BC900 + TiO₂ e TiO₂.



Legenda: Concentração inicial de picloram: 50,0 mg L⁻¹; volume inicial de solução: 200 mL; dosagens: 1 g L⁻¹ de BDT900 ou de BC900(tratado) + TiO₂ na proporção mássica de 1:1. O tempo 0 corresponde ao tempo no qual a luz foi ligada.

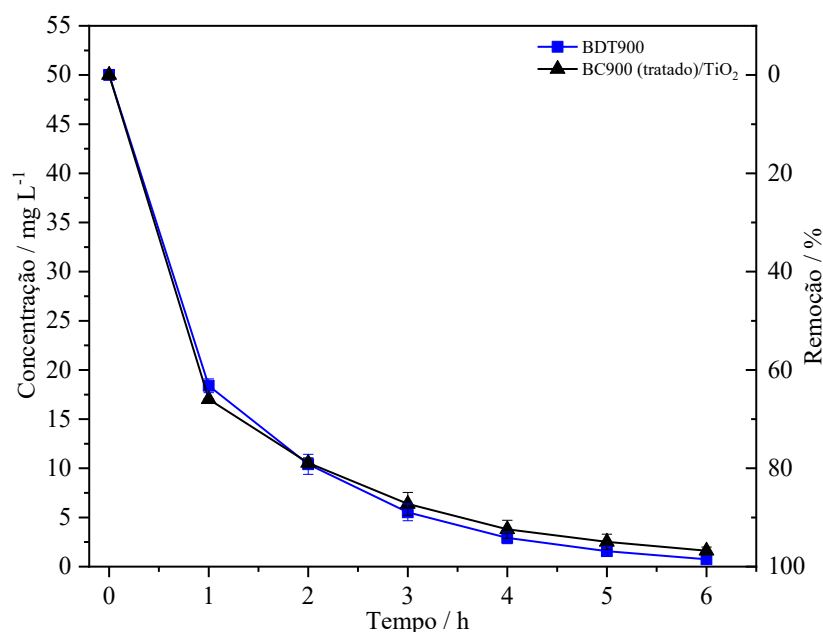
Fonte: Do autor (2024).

Ao avaliar a cinética de fotocatalise e adsorção do catalisador BDT900 e da mistura de BC900(tratado) + TiO₂, observam-se comportamentos distintos que oferecem uma visão mais aprofundada sobre os mecanismos de remoção do picloram. Para a fase escura (adsorção) a menor capacidade adsorptiva do BDT900 em comparação à mistura de BC900(tratado) + TiO₂ sugere que a impregnação do TiO₂ na superfície do BC compromete parte dos sítios adsorptivos, reduzindo a eficiência inicial de adsorção do herbicida, efeito semelhante ao já discutido para o 2,4-D.

Após a primeira hora de incidência de luz, a mistura de BC900(tratado) + TiO₂ demonstrou uma eficiência de remoção de 75,6% do picloram, enquanto o catalisador BDT900 apresentou uma remoção de 65,1%. No entanto, após três horas de exposição à luz UV-C, os desempenhos de ambos os materiais se tornaram comparáveis, com o BDT900 removendo 85,2% do herbicida e a mistura alcançando 87,7%. Ao final do processo, tanto o BDT900 quanto a mistura atingiram níveis de remoção de picloram muito próximos, com o BDT900 removendo 97,8% e a mistura, 96,3%.

Na cinética de fotodegradação realizada com a lâmpada UV-C continuamente ligada (Figura 27), o TiO_2 puro demonstrou uma remoção de 18,7% do picloram na primeira hora de fotocatalise, alcançando uma eficiência de 88,4% após 6 h. Embora a capacidade fotocatalítica do TiO_2 tenha aumentado substancialmente ao longo do tempo (Figura 24), sua eficiência inicial foi limitada em comparação aos demais materiais, principalmente devido à ausência de um processo de adsorção prévio. Esses resultados ressaltam que, apesar da eficácia do TiO_2 na fotocatalise, a remoção de picloram ocorre de forma mais lenta quando comparada ao catalisador BDT900, que se beneficia da ação adsortiva do biocarvão.

Figura 27 - Cinética de remoção do herbicida picloram utilizando o catalisador BDT900 e mistura de BC900(tratado) + TiO_2 .



Legenda: Cinética de remoção (%) do herbicida picloram ($50,0 \text{ mg L}^{-1}$) em um sistema de 200 mL, utilizando BDT900 (1 g L^{-1}) ou BC900 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$) + TiO_2 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$). O tempo 0 corresponde ao tempo no qual a luz foi ligada.

Fonte: Do autor (2024).

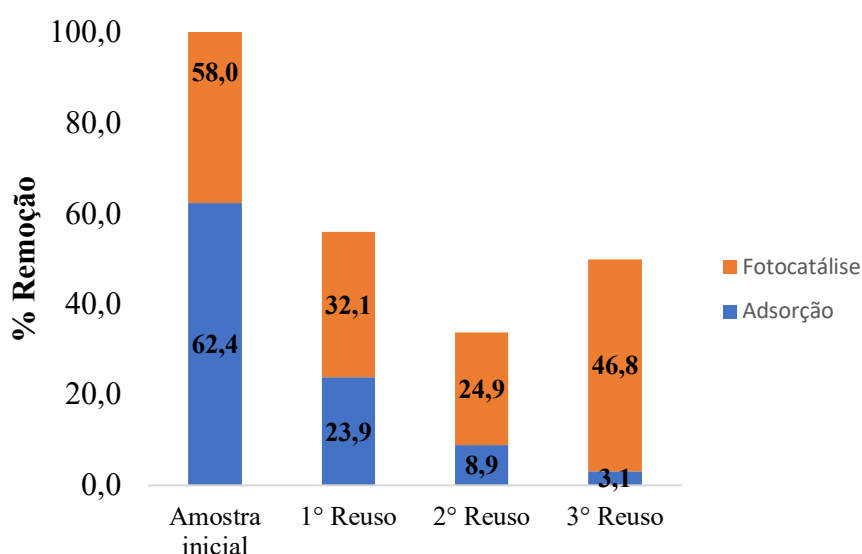
A combinação de BC900(tratado) + TiO_2 , ambos a $0,5 \text{ g L}^{-1}$, não apresentou desvantagem de remoção em relação ao catalisador, resultando em uma remoção inicial de 65,9% do picloram (primeira hora) e atingindo 96,4% após 6 h. O catalisador BDT900 apresentou uma eficiência de remoção de 66,4% do picloram após 1 h, alcançando 98,5% após 6 h. A inclusão do biocarvão BC900 ajudou a melhorar a eficiência de remoção inicial ao promover a adsorção do herbicida. No entanto, a eficiência final foi similar à do catalisador. Portanto, o BDT900 demonstrou ser tão eficaz quanto a combinação de BC900(tratado) + TiO_2 na remoção de picloram. Ambos os sistemas alcançaram uma eficiência de remoção de 98,5% após 6 h, mostrando que a eficácia do BDT900 está associada ao tratamento do BC900 e à combinação dos mecanismos de adsorção e fotocatalise.

Os resultados deste estudo demonstram que a fotólise tem um papel significativo na degradação do picloram, sendo responsável por uma remoção de 58,8% do herbicida. O catalisador BDT900 apresentou uma eficiência final de remoção comparável àquela observada para o BC900, evidenciando que a adsorção e a fotólise são os mecanismos predominantes de remoção do Picloram. No entanto, o BDT900 mostrou uma vantagem adicional ao degradar tanto o picloram quanto o intermediário formado, identificado pela banda em 305 nm. Estes achados destacam a importância de utilizar materiais que combinem múltiplos mecanismos de remoção, como adsorção e fotocatalise, para maximizar a eficiência em processos de tratamento ambiental, proporcionando uma solução mais robusta para a degradação de contaminantes persistentes.

5.6 Reuso dos catalisadores

O reuso de materiais em processos de adsorção e fotocatalise é um aspecto crucial na avaliação de sua viabilidade econômica e ambiental. No presente estudo, o catalisador BDT900 foi submetido a três e quatro ciclos de reutilização para avaliar sua eficiência na remoção do herbicida 2,4-D e picloram, respectivamente (Figuras 28 e 29).

Figura 28 - Eficiência de remoção de 2,4-D pelo catalisador BDT900 ao longo de três ciclos de reuso.



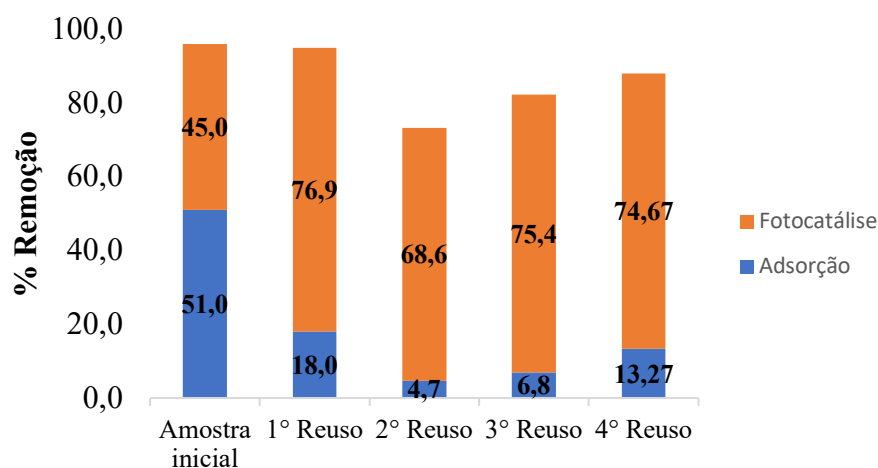
Legenda: Ciclos de reuso do catalisador BDT900 (1 g L^{-1}) na remoção do herbicida 2,4-D ($50,0 \text{ mg L}^{-1}$) em um sistema de 200 mL. Tempo de adsorção: 4 h. Tempo sob irradiação UV-C: 6 h.

Fonte: Do autor (2024).

No primeiro ciclo de reutilização, o catalisador BDT900 conseguiu remover 56,0% do herbicida 2,4-D, sendo que 23,9% desta eficiência foram devido à adsorção após 4 h. Comparadas ao desempenho inicial, houve uma redução na capacidade adsorptiva do biocarvão, que inicialmente foi de 62,4%. Essa redução na eficiência é esperada, devido à saturação dos sítios ativos do biocarvão, que não são restituídos no processo de recuperação. Por outro lado, a remoção por fotocatalise no primeiro ciclo de reuso foi responsável por 32,1% da eficiência de remoção observada, sustentada pela estabilidade do dióxido de titânio no catalisador, que manteve sua atividade fotocatalítica ao longo do reuso.

No segundo ciclo de reutilização, a eficiência de remoção do catalisador BDT900 caiu para 33,8%. Deste total, 8,9% foram devido ao processo de adsorção, enquanto 24,9% foram resultado da fotodegradação. No terceiro ciclo, foi introduzida uma etapa adicional de precipitação do material, com a adição de água após a remoção do primeiro sobrenadante. Esse ajuste elevou significativamente a eficiência total de remoção, atingindo 49,9%, sendo apenas 3,1% decorrentes da adsorção e 46,8% provenientes da fotocatalise. Esses resultados demonstram uma tendência de declínio contínuo na eficiência de adsorção, com o processo fotocatalítico assumindo um papel mais importante à medida que o material é reutilizado. A queda na eficiência global, especialmente até o segundo ciclo, destaca a importância de estratégias de regeneração ou substituição do catalisador após determinados ciclos de uso, para manter a eficácia no tratamento de água contaminada.

Figura 29 - Eficiência de remoção de picloram pelo catalisador BDT900 ao longo de quatro ciclos de reuso.



Legenda: Ciclos de reuso do catalisador BDT900 (1 g L^{-1}) na remoção do herbicida picloram ($50,0 \text{ mg L}^{-1}$) em um sistema de 200 mL. Tempo de adsorção: 4 h. Tempo sob irradiação UV-C: 6 h.

Fonte: Do autor (2024).

Para o picloram, após o primeiro ciclo de reuso, o BDT900 apresentou uma eficiência de remoção de 94,9%. Destes, 18,0% foram atribuídos à adsorção durante as primeiras 4 h do experimento. Esse resultado indica que o catalisador manteve uma baixa capacidade de adsorção, em relação ao uso inicial, que foi de 51,0% de adsorção e 45,0% na fotocatalise. A eficiência de remoção atribuída à fotocatalise combinada com a fotólise (discutida na seção anterior) foi de 76,9% (superior aos 58,8% atribuídos à fotólise na ausência de catalisador), sugerindo que o BDT900 continuou a apresentar atividade fotocatalítica durante o reuso.

No segundo ciclo de reuso, observou-se uma redução na eficiência total de remoção para 73,3%. No entanto, a remoção pela ação da fotocatalise e fotólise permaneceu alta, com uma eficiência de 68,6%, indicando que o TiO_2 presente no catalisador ainda foi capaz de gerar espécies reativas para a degradação do picloram. No terceiro ciclo de reuso, o BDT900 mostrou uma recuperação na eficiência de remoção, alcançando 82,2% de remoção do 2,4-D. Neste ciclo, 6,8% da remoção foi atribuída à adsorção, enquanto 75,4% foram resultado da combinação de fotocatalise e fotólise. A adição de água pode ter desempenhado um papel importante na diluição da concentração residual do sistema, permitindo que o reuso iniciasse com uma concentração mais próxima dos 50 ppm de herbicida, conforme originalmente adicionado ao sistema.

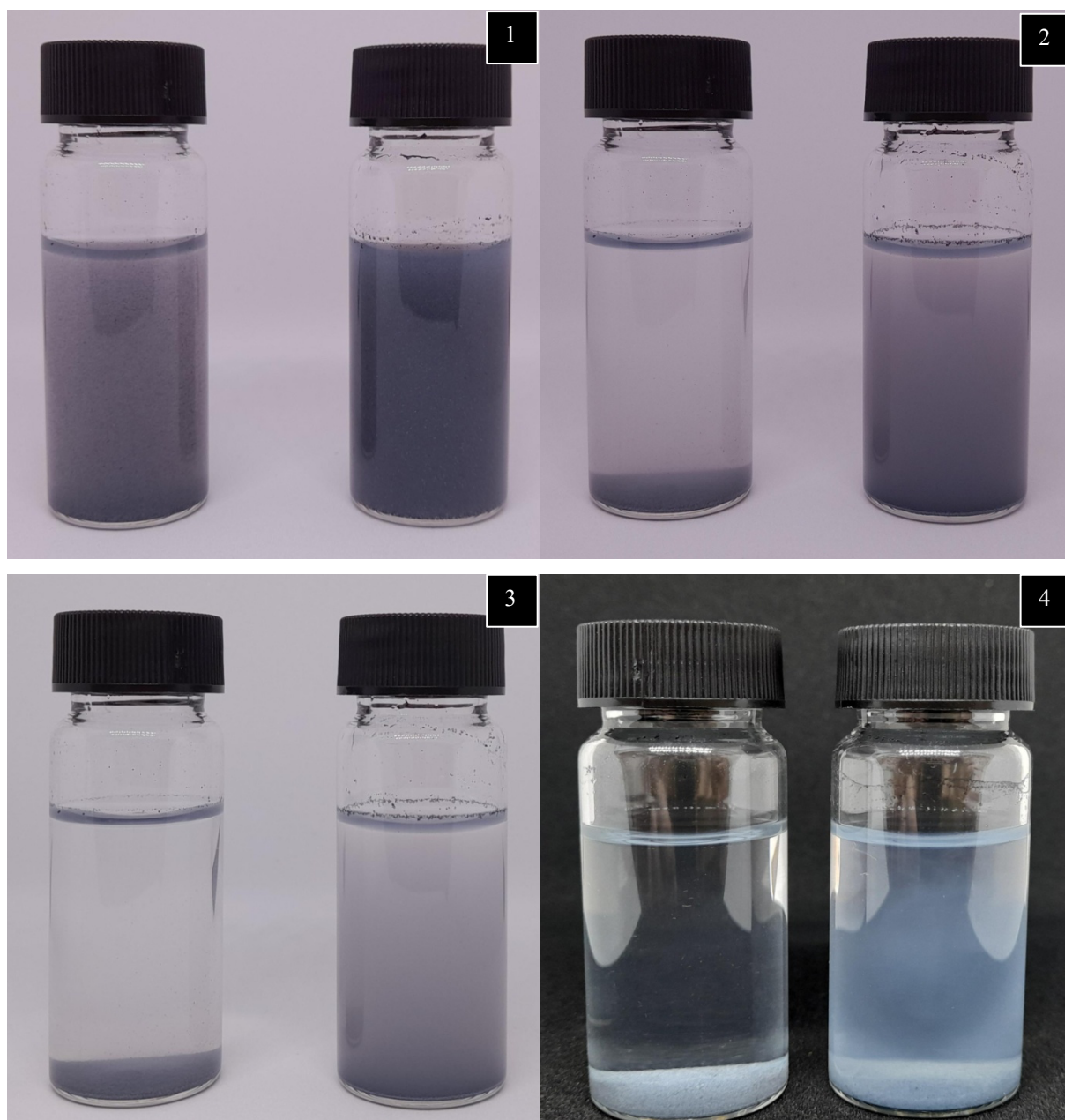
No quarto ciclo de reuso, o BDT900 mostrou uma considerável recuperação na eficiência de remoção, alcançando 87,94% de remoção do 2,4-D. Neste ciclo, 13,2% da remoção foi atribuída à adsorção, enquanto 74,6% foram resultado do efeito predominante da fotólise/fotocatalise. O aumento da eficácia do processo mesmo após múltiplos ciclos, sinaliza a capacidade que o material possui de restabelecer suas condições de remoção do picloram, apesar da intensa contribuição da fotólise.

Os resultados dos reusos demonstram que o BDT900 mantém uma capacidade significativa de remoção de picloram, mesmo após múltiplos ciclos de uso. A queda na eficiência observada ao longo dos reusos sugere que o catalisador pode sofrer uma diminuição gradual na capacidade de adsorção, possivelmente devido à ocupação dos sítios ativos disponíveis no biocarvão, já que nenhum eluente foi utilizado. No entanto, o terceiro e quarto reuso, com a adição de água após a remoção do sobrenadante, demonstraram que é possível recuperar parcialmente a capacidade de remoção do catalisador. Esse procedimento pode ter contribuído para a desocupação parcial dos sítios ativos do biocarvão ou para a diluição da concentração residual de picloram no material, permitindo uma recuperação da eficiência de remoção por adsorção. Isso sugere que o BDT900 possui um potencial de regeneração, o que é um fator crítico para sua viabilidade em aplicações práticas de tratamento de águas.

Outro aspecto essencial na reutilização do catalisador é sua recuperação, com destaque para a importância da decantação completa do material em menor intervalo de tempo. A decantação eficiente é fundamental para garantir a viabilidade da reutilização, pois, caso o material não decante adequadamente, a recuperação se torna mais complexa, exigindo a inclusão de etapas adicionais, como a centrifugação. Além disso, o tempo de decantação desempenha um papel importante na logística das reutilizações subsequentes, facilitando a continuidade dos processos. Ao comparar o BDT900 com a mistura BC900(tratado) + TiO_2 , observam-se diferenças tanto no tempo quanto na eficiência da decantação. Para avaliar essas diferenças, foi realizado um teste de decantação, onde 0,1000 g L^{-1} de cada material foi agitado em um sistema de 0,02 L a 120 rpm por 10 minutos. Em seguida, foram medidos os tempos de decantação após 1 h, 5 h e 48 h.

A Figura 30 ilustra o processo de decantação do BDT900 e da mistura BC900(tratado) + TiO_2 .

Figura 30 - Decantação do BDT900 e da mistura BC900(tratado) + TiO_2 .



Legenda: Imagem 1 (imediatamente após a agitação), imagem 2 (após 1 h), imagem 3 (após 5 h), imagem 4 (após 48 h). As amostras à esquerda em cada imagem mostram o BDT900, enquanto à direita correspondem à mistura BC900(tratado) + TiO_2 . O sistema contém 20 mL de água deionizada, utilizando BC900 ($0,500 \text{ g L}^{-1}$) + TiO_2 ($0,500 \text{ g L}^{-1}$) e BDT900 ($1,000 \text{ g L}^{-1}$).

Fonte: Do autor (2024)

Ao comparar o catalisador BDT900 com a mistura BC900(tratado) + TiO_2 , notamos diferenças importantes tanto na capacidade de decantação quanto no tempo necessário para que o processo ocorra. Imediatamente após a interrupção da agitação, o BDT900 inicia sua decantação de forma rápida, alcançando a decantação completa em 5 h, conforme ilustrado na terceira imagem. Por outro lado, a mistura BC900(tratado) + TiO_2 apresenta uma decantação mais lenta, e, mesmo após 48 h, ainda não há uma decantação completa, com o TiO_2 permanecendo disperso no sobrenadante. Essa diferença no processo de decantação indica que o catalisador BDT900 apresenta uma eficiência maior no processo de separação, atribuída à ancoragem das partículas de TiO_2 na estrutura do biocarvão, que facilita o processo de decantação. Em contraste, a mistura BC900(tratado) + TiO_2 exige tempos de sedimentação mais longos e, mesmo assim, não alcança uma decantação completa no intervalo de tempo estudado. Isso ocorre porque o catalisador BDT900 favorece uma maior agregação de partículas, o que promove uma aglomeração mais eficaz do TiO_2 , facilitando sua separação e reciclagem (Xie *et al.*, 2022). Esse comportamento distinto entre os materiais é crucial para determinar sua viabilidade em aplicações práticas, especialmente em processos que demandam uma recuperação rápida e eficiente do material após o uso, reduzindo a complexidade e o tempo de operação.

Em conclusão, embora o BDT900 experimente uma redução na eficiência ao longo dos ciclos de reuso, ele ainda é capaz de manter uma performance robusta na remoção de picloram via fotólise/fotocatálise. A adição de água entre os ciclos pode ser uma estratégia eficaz para mitigar a perda de eficiência, garantindo a reutilização do catalisador sem a necessidade de regenerações químicas mais complexas. Quando comparado à mistura BC900(tratado) + TiO_2 , o BDT900 apresenta eficiência superior no processo de separação, facilitando seu reuso. Esses resultados reforçam a importância de otimizar as condições de reuso para maximizar a vida útil e a eficácia do BDT900 em possíveis processos de tratamento ambiental.

6 CONCLUSÃO

Neste estudo, foi avaliada a utilização de um catalisador de dióxido de titânio suportado por biocarvão (BDT900), obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar, para a remoção dos herbicidas 2,4-D e picloram em meio aquoso por meio de fotocatalise e adsorção. A caracterização detalhada dos materiais BC900, BDT900 e TiO_2 revelou que a formação do catalisador combina as propriedades individuais dos materiais precursores (TiO_2 e BC900).

O biocarvão preparado a 900°C (BC900) demonstrou uma excelente capacidade de adsorção para ambos os herbicidas, devido à maior disponibilidade de sítios ativos e à desobstrução das cavidades da estrutura carbonácea, potencializada pela sonicação. Em contraste, o catalisador BDT900 exibiu uma remoção ainda mais eficiente, atuando simultaneamente como adsorvente e fotocatalisador, o que torna o material versátil para aplicações em remediação ambiental. Entretanto, não foi observado nenhum efeito sinérgico importante na melhoria da atividade fotocatalítica do TiO_2 ancorado sobre o biocarvão.

Os estudos cinéticos revelaram desempenhos semelhantes entre o catalisador BDT900 e a mistura de precursores BC900(tratado) + TiO_2 , evidenciando a real eficácia de catalisadores em comparação aos seus materiais de origem. Embora desafios relacionados à recuperação do material tenham sido identificados, a reutilização do BDT900 mostrou resultados promissores, com altas taxas de remoção do picloram, devido à contribuição significativa da fotólise na degradação deste herbicida. No caso do 2,4-D, houve perda considerável na capacidade de remoção após o primeiro ciclo de reuso.

Este estudo oferece importantes contribuições ao campo da remediação de água contaminada, pois aprofunda a compreensão sobre a eficiência de remoção de herbicidas por catalisador de biocarvão-dióxido de titânio. Além disso, a pesquisa inova ao comparar, sob as mesmas condições experimentais, a eficiência dos catalisadores frente aos seus materiais precursores, destacando o potencial prático e sustentável desses catalisadores de biocarvão- TiO_2 . Os resultados apontam para o uso promissor do catalisador BDT900 em estratégias de tratamento de água, abrindo novas perspectivas para a aplicação de materiais derivados de resíduos agroindustriais em soluções ambientais de alta eficiência.

REFERÊNCIAS

- 2,4-D. Sigma-Aldrich, 2023. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/substance/24d2210494757>. Acesso em: 19 ago, 2023.
- ABDUL, G.; ZHU, X.; CHEN, B. Structural characteristics of biochar-graphene nanosheet composites and their adsorption performance for phthalic acid esters. **Chemical Engineering Journal**, v. 319, p. 9–20, 2017.
- ABDULLAH, H. *et al.* Modified TiO₂ photocatalyst for CO₂ photocatalytic reduction: An overview. **Journal of CO₂ Utilization**. Elsevier Ltd, 1 dez. 2017.
- ABRAMOVIĆ, B. *et al.* A comparative study of the activity of TiO₂ Wackherr and Degussa P25 in the photocatalytic degradation of picloram. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 105, n. 1–2, p. 191–198, 9 jun. 2011.
- AHMED, M. B. *et al.* Insight into biochar properties and its cost analysis. **Biomass and Bioenergy**, Elsevier Ltd, 1 jan. 2016.
- AIN, Q. U.; FAROOQ, M. U.; JALEES, M. I. Application of Magnetic Graphene Oxide for Water Purification: Heavy Metals Removal and Disinfection. **Journal of Water Process Engineering**, v. 33, 1 fev. 2020.
- AKASH, S. *et al.* Pesticide pollutants in the environment – A critical review on remediation techniques, mechanism and toxicological impact. **Chemosphere**, v. 301, 1 ago. 2022.
- ARUNA *et al.* A review on modified sugarcane bagasse biosorbent for removal of dyes. **Chemosphere**. Elsevier Ltd, 1 abr. 2021.
- AWAD, A. M. *et al.* Adsorption of organic pollutants by nanomaterial-based adsorbents: An overview. **Journal of Molecular Liquids**. Elsevier B.V, 1 mar. 2020.
- BAKRI, M.K.B.; JAYAMANI, E. Comparative study of functional groups in natural fibers: Fourier transform infrared analysis (FTIR). *Futur. Trends Eng. Sci. Humanit. Technol.* FTESHT, V. 16, P. 167, 2016.
- BARROS, R. E. *et al.* Impacts of the addition of biochar, biosolid and aluminum silicate on the leaching and bioavailability of 2,4-D + picloram in soil. **Environmental Technology and Innovation**, v. 23, 1 ago. 2021.
- BILGIN SIMSEK, E. *et al.* Graphene oxide based heterojunction TiO₂–ZnO catalysts with outstanding photocatalytic performance for bisphenol-A, ibuprofen and flurbiprofen. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 59, p. 115–126, 25 mar. 2018.
- BORUAH, P. K. *et al.* Magnetically recoverable Fe₃O₄/graphene nanocomposite towards efficient removal of triazine pesticides from aqueous solution: Investigation of the adsorption phenomenon and specific ion effect. **Chemosphere**, v. 168, p. 1058–1067, 2017.

BOVEY, R.W. & RICHARDSON, C.W. Dissipation of clopyralid and picloram in soil and seep flow in the blacklands of Texas. **Journal of Environmental Quality**, v. 20, p. 528-531, 1991.

BRASIL. Lei n. 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, 1989. Disponível em: < http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/17802.htm>. Acesso em: 10 julho/2023.

BUENO FRANCO SALLA, G. *et al.* Kinetics of the metabolic effects, distribution spaces and lipid-bilayer affinities of the organo-chlorinated herbicides 2,4-D and picloram in the liver. **Toxicology Letters**, v. 313, p. 137–149, 1 out. 2019.

CAI, X. *et al.* Titanium dioxide-coated biochar composites as adsorptive and photocatalytic degradation materials for the removal of aqueous organic pollutants. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 93, n. 3, p. 783–791, 1 mar. 2018.

CARNEIRO, G. D. O. P. *et al.* Herbicide mixtures affect adsorption processes in soils under sugarcane cultivation. **Geoderma**, v. 379, 1 dez. 2020.

CARNEIRO, J. S. DA S. *et al.* Biochar-graphene oxide composite is efficient to adsorb and deliver copper and zinc in tropical soil. **Journal of Cleaner Production**, v. 360, 1 ago. 2022.

CASTILLA-CABALLERO, Deyler *et al.* Effect of pyrolysis, impregnation, and calcination conditions on the physicochemical properties of TiO₂/Biochar composites intended for photocatalytic applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 110274, 2023.

CHACÓN, F. J. *et al.* Overcoming biochar limitations to remediate pentachlorophenol in soil by modifying its electrochemical properties. **Journal of Hazardous Materials**, v. 426, 15 mar. 2022.

CHANDEL, M. *et al.* Promise of nano-carbon to the next generation sustainable agriculture. **Carbon**. Elsevier Ltd, 1 mar. 2022.

CHANDEL, N. *et al.* Magnetically separable ZnO/ZnFe₂O₄ and ZnO/CoFe₂O₄ photocatalysts supported onto nitrogen doped graphene for photocatalytic degradation of toxic dyes. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 2, p. 4324–4340, 1 fev. 2020.

CHEN, D. *et al.* Photocatalytic degradation of organic pollutants using TiO₂-based photocatalysts: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 268, p. 121725, 2020.

CHENG, Y. *et al.* Preparation of novel N-doped biochar and its high adsorption capacity for atrazine based on π - π electron donor-acceptor interaction. **Journal of Hazardous Materials**, v. 432, 15 jun. 2022.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**. Springer Verlag, 1 mar. 2019.

DAI, YINGJIE, *et al.* The adsorption, regeneration and engineering applications of biochar for removal organic pollutants: a review. **Chemosphere**, v. 223, p. 12-27, 2019.

DDT, Lindane, and 2,4-D, International Agency for Research on Cancer, 2023. Disponível em: <https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/DDT-Lindane-And-2-4-D-2016>. Acesso em: 22 de ago. 2023.

DE ALMEIDA, S. G. C. *et al.* Biochar production from sugarcane biomass using slow pyrolysis: Characterization of the solid fraction. **Chemical Engineering and Processing-Process Intensification**, v. 179, p. 109054, 2022.

DE CASTRO, A. E. *et al.* Biochars from modified sugarcane bagasse for manganese removal from mining effluents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 5, p. 110761, 2023.

DE CASTRO, A. E. *et al.* Influence of methyl groups in triphenylmethane dyes on their adsorption on biochars from coffee husks. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 233, n. 6, p. 180, 2022.

DE SOUZA, T. F.; FERREIRA, G. M.D. Biochars as Adsorbents of Pesticides: Laboratory-Scale Performances and Real-World Contexts, Challenges, and Prospects. **ACS ES&T Water**, American Chemical Society, 2024.

DIAZ, E. *et al.* Degradation of organochlorinated pollutants in water by catalytic hydrodechlorination and photocatalysis. **Catalysis Today**, v. 266, p. 168-174, 2016.

DOUMER, M. E. *et al.* Slow pyrolysis of different brazilian waste biomasses as sources of soil conditioners and energy, and for environmental protection. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 434-443, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.03.006>.

ESSANDOH, M. *et al.* Phenoxy herbicide removal from aqueous solutions using fast pyrolysis switchgrass biochar. **Chemosphere**, v. 174, p. 49-57, 2017.

FAZAL, T. *et al.* Integrating adsorption and photocatalysis: A cost effective strategy for textile wastewater treatment using hybrid biochar-TiO₂ composite. **Journal of hazardous materials**, v. 390, 2020.

FERNANDES, J. O. *et al.* Biochar Generated from Agro-Industry Sugarcane Residue by Low Temperature Pyrolysis Utilized as an Adsorption Agent for the Removal of Thiamethoxam Pesticide in Wastewater. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 232, n. 2, 1 fev. 2021.

FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P. 1. *et al.* Application of the colloidal stability of TiO₂ particles for recovery and reuse in solar photocatalysis, **Water Research**, v. 37, p. 3180-3188, 2003.

FIORENZA, Roberto *et al.* Preferential removal of pesticides from water by molecular imprinting on TiO₂ photocatalysts. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, p. 122309, 2020.

- FONSECA, M. B. *et al.* The 2,4-D herbicide effects on acetylcholinesterase activity and metabolic parameters of piava freshwater fish (*Leporinus obtusidens*). **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 69, n. 3, p. 416–420, mar. 2008.
- FOONG, S. Y. *et al.* A recent global review of hazardous chlorpyrifos pesticide in fruit and vegetables: Prevalence, remediation and actions needed. **Journal of Hazardous Materials**, v. 400, 5 dez. 2020.
- FRANCESCHI, M. *et al.* Liming on picloram leaching in dystrophic red yellow latosol. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 23, n. 2, p. 103–108, 1 fev. 2019.
- FREITAS, I. B. F. *et al.* The Longitudinal Profile of a Stream Contaminated With 2,4-D and its Effects on Non-Target Species. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 82, n. 1, p. 131–141, 1 jan. 2022.
- FUJISHIMA, A.; RAO, T. N.; TRYK, D. A. Titanium Dioxide Photocatalysis. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 20, p. 29-45, 2000.
- GÁMIZ, B. *et al.* Changes in sorption and bioavailability of herbicides in soil amended with fresh and aged biochar. **Geoderma**, v. 337, p. 341–349, 1 mar. 2019.
- GANIE, Z. A. *et al.* Biochar-facilitated remediation of nanoplastic contaminated water: effect of pyrolysis temperature induced surface modifications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 417, p. 126096, 2021.
- GAO, Y. *et al.* Large-flake graphene-modified biochar for the removal of bisphenol S from water: rapid oxygen escape mechanism for synthesis and improved adsorption performance. **Environmental Pollution**, v. 317, 15 jan. 2023.
- GARCÍA-MONTELONGO, XL *et al.* Degradação foto-oxidativa de filmes de TiO₂/polipropileno. **Materials Research Bulletin**, v. 51, p. 56-62, 2014.
- GASKIN, J. W. *et al.* Effect of peanut hull and pine chip biochar on soil nutrients, corn nutrient status, and yield. **Agronomy Journal**, v. 102, n. 2, p. 623–633, mar. 2010.
- GASKIN, J. W.; STEINER, C.; HARRIS, K.; DAS, K. C.; BIBENS, B. Effect of low-temperature pyrolysis conditions on biochar for agricultural use, Trans. **ASABE (Am. Soc. Agric. Biol. Eng.** p. 2061–2069, 2008. <https://doi.org/10.13031/2013.25409>.
- GAULTIER, J. *et al.* Degradation of [carboxyl-14C] 2,4-D and [ring-U-14C] 2,4-D in 114 agricultural soils as affected by soil organic carbon content. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 40, n. 1, p. 217–227, jan. 2008.
- GHANBARLOU, H. *et al.* Synthesis of an iron-graphene based particle electrode for pesticide removal in three-dimensional heterogeneous electro-Fenton water treatment system. **Chemical Engineering Journal**, v. 395, 1 set. 2020.
- GIRÓN-NAVARRO, R. *et al.* Evaluation and comparison of advanced oxidation processes for the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D): a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 26325-26358, 2021.

GOLSHAN, M. *et al.* Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by TiO₂ anchored on copper ferrite (TiO₂@CuFe₂O₄) into 2,4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway. **Journal of Hazardous Materials**, v. 359, p. 325–337, 5 out. 2018.

GRAFENO. ACS MATERIALS advanced chemicals supplier. Disponível em: <https://www.acsmaterial.com/blog-detail/top-things-you-should-know-about-graphene.html>. Acesso em: 18 ago, 2023.

GUERRERO-ESTÉVEZ, S. M.; LÓPEZ-LÓPEZ, E. Effects of endocrine disruptors on reproduction in viviparous teleosts with intraluminal gestation. **Reviews in Fish Biology and Fisheries**. Springer International Publishing, 1 set. 2016.

GUNTL, H. *et al.* A non-edible waste as a potential sorptive media for removal of herbicide from the watershed. **Journal of Hazardous Materials**, v. 390, 15 maio 2020.

HAMID, Y. *et al.* Functionalized biochars: Synthesis, characterization, and applications for removing trace elements from water. **Journal of Hazardous Materials**. Elsevier, 5 set. 2022.

HASIJA, V. *et al.* Recent advances in noble metal free doped graphitic carbon nitride based nanohybrids for photocatalysis of organic contaminants in water: A review. **Applied Materials Today**. Elsevier Ltd, 1 jun. 2019.

HERATH, G. A. D.; POH, L. S.; NG, W. J. Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology. **Chemosphere**, v. 227, p. 533–540, 1 jul. 2019.

HIGASHIMOTO, Shinya. Titanium-dioxide-based visible-light-sensitive photocatalysis: Mechanistic insight and applications. **Catalysts**, v. 9, n. 2, p. 201, 2019.

HUANG, D. *et al.* Sorptive removal of ionizable antibiotic sulfamethazine from aqueous solution by graphene oxide-coated biochar nanocomposites: Influencing factors and mechanism. **Chemosphere**, v. 186, p. 414–421, 2017a.

HUANG, D. *et al.* Sorptive removal of ionizable antibiotic sulfamethazine from aqueous solution by graphene oxide-coated biochar nanocomposites: Influencing factors and mechanism. **Chemosphere**, v. 186, p. 414–421, 2017b.

HUANG, X. QI, X.; BOEY, F.; ZHANG, H. Graphene-based composites. **Chemical Society Reviews**, v. 41, p. 666–686, 2012.

IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente. Relatórios de comercialização de agrotóxicos. Disponível em: [Painéis de informações de agrotóxicos — Ibama \(www.gov.br\)](http://www.ibama.gov.br/painel-de-informacoes-de-agrotoxicos). Acesso em: julho de 2023.

IBHADON, A. O.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications. **Catalysts**, 4 mar. 2013.

INYANG, M. *et al.* Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube-biochar nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, v. 236, p. 39–46, 15 jan. 2014.

ISLAM, F. *et al.* Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. **Environment International**. Elsevier Ltd, 1 fev. 2018.

ISLAM, M. R. *et al.* Photocatalytic degradation of a systemic herbicide: picloram from aqueous solution using titanium oxide (TiO₂) under sunlight. **ChemEngineering**, v. 4, n. 4, p. 1–14, 1 dez. 2020.

IZANLOO, M. *et al.* Application of a novel bi-functional nanoadsorbent for the simultaneous removal of inorganic and organic compounds: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 273, p. 543–550, 1 jan. 2019.

JIANG, Z. *et al.* Removal of atrazine by biochar-supported zero-valent iron catalyzed persulfate oxidation: Reactivity, radical production and transformation pathway. **Environmental Research**, v. 184, 1 maio 2020.

KANAKARAJU, D.; WONG, S. P. Photocatalytic Efficiency of TiO₂-Biomass Loaded Mixture for Wastewater Treatment. **Journal of Chemistry**, v. 2018, 2018.

KEARNS, J. P. *et al.* 2,4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and comparison with commercial activated carbon literature data. **Water Research**, v. 62, p. 20–28, 1 out. 2014.

KILJANEK, T. *et al.* Multi-residue method for the determination of pesticides and pesticide metabolites in honeybees by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry—Honeybee poisoning incidents. **Journal of Chromatography A**, v. 1435, p. 100–114, 26 fev. 2016.

KIM, J. R.; KAN, E. Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported TiO₂ photocatalyst. **Journal of Environmental Management**, v. 180, p. 94–101, 15 set. 2016.

KOOKANA, R. S. *et al.* Biochar application to soil. agronomic and environmental benefits and unintended consequences. **Advances in Agronomy**, v. 112, p. 103–143, 2011.

KUMAR, R. *et al.* Recent advances on water disinfection using bismuth based modified photocatalysts: Strategies and challenges. **Journal of Cleaner Production**. Elsevier Ltd, 15 maio 2021.

LAJMANOVICH, R. C. *et al.* Harmful Effects of the Dermal Intake of Commercial Formulations Containing Chlorpyrifos, 2,4-D, and Glyphosate on the Common Toad *Rhinella arenarum* (Anura: Bufonidae). **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226, n. 12, 1 dez. 2015.

LE, PHUONG THU, *et al.* On the degradation of glyphosate by photocatalysis using TiO₂/biochar composite obtained from the pyrolysis of rice husk. **Water**, v. 13, 2021.

LEE, S. C.; LINTANG, H. O.; YULIATI, L. High photocatalytic activity of Fe₂O₃/TiO₂ nanocomposites prepared by photodeposition for degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 8, n. 1, p. 915-926, 2017.

LEE, Do-Jin *et al.* The effect of titanium dioxide alumina beads on the photocatalytic degradation of picloram in water. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 51, n. 9, p. 2659-2664, 2003.

LEI, W.; TANG.; X.; ZHOU, X. Biochar amendment effectively reduces the transport of 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (a main degradation product of chlorpyrifos) in purple soil: Experimental and modeling. **Chemosphere**, v. 245, 1 abr. 2020.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. **Biochar for environmental management: science, technology and implementation**. Routledge, 2015.

LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Biochar for Environmental Management: Science. **Technology and Implementation**, Earthscan, London, 2012.

LI, Simeng; CHEN, Gang. Thermogravimetric, thermochemical, and infrared spectral characterization of feedstocks and biochar derived at different pyrolysis temperatures. **Waste Management**, v. 78, p. 198-207, 2018.

LI, Y. *et al.* Additive manufacturing high performance graphene-based composites: a review. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 124, 105483, 2019.

LI, H. *et al.* Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. **Chemosphere**, v. 178, p. 466-478, 2017.

LI, M.; FANG *et al.* Graphene and graphene-based nanocomposites used for antibiotics removal in water treatment: A review. **Chemosphere**. Elsevier Ltd, 1 jul. 2019.

LIANG, X. *et al.* Rapid effectual entrapment of pesticide pollutant by phosphorus-doped biochar: Effects and response sequence of functional groups. **Journal of Molecular Liquids**, v. 365, 1 nov. 2022.

LISOWSKI, P. *et al.* Novel biomass-derived hybrid TiO₂/carbon material using tar-derived secondary char to improve TiO₂ bonding to carbon matrix. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 131, p. 35–41, 1 maio 2018.

LISOWSKI, P. *et al.* Dual functionality of TiO₂/biochar hybrid materials: photocatalytic phenol degradation in the liquid phase and selective oxidation of methanol in the gas phase. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 5, n. 7, p. 6274-6287, 2017.

LIU, W. *et al.* Formation and contamination of PCDD/Fs, PCBs, PeCBz, HxCBz and polychlorophenols in the production of 2,4-D products. **Chemosphere**, v. 92, n. 3, p. 304–308, 2013.

LIU, W. J.; JIANG, H.; YU, H. Q. Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material. **Chemical Reviews**. American Chemical Society, 25 nov. 2015.

LOEB, S. K. *et al.* The Technology Horizon for Photocatalytic Water Treatment: Sunrise or Sunset? **Environmental Science and Technology**, v. 53, n. 6, p. 2937–2947, 19 mar. 2019.

LOOMIS, D. *et al.* Carcinogenicity of lindane, DDT, and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **The Lancet Oncology**, v. 16, n. 8, p. 891–892, 1 ago. 2015.

LÓPEZ, Jorge *et al.* Preparation of a new green magnetic Fe₃O₄@ TiO₂-P25 photocatalyst for solar advanced oxidation processes in water. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 109999, 2023.

LORUSSO, C. *et al.* Carbon nanomaterial functionalization with pesticide-detoxifying carboxylesterase. **Chemosphere**, v. 309, 1 dez. 2022.

LU, H. *et al.* Characterization of sewage sludge-derived biochars from different feedstocks and pyrolysis temperatures. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 102, p. 137–143, 2013.

LU, L. *et al.* A novel TiO₂/biochar composite catalysts for photocatalytic degradation of methyl orange. **Chemosphere**, v. 222, p. 391–398, 1 maio 2019.

MANDEEP; GULATI, A.; KAKKAR, R. Graphene-based adsorbents for water remediation by removal of organic pollutants: Theoretical and experimental insights. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 153, p. 21–36, 1 jan. 2020.

MAO, B. *et al.* Efficient dye removal and separation based on graphene oxide nanomaterials. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 11, p. 4519–4528, 11 mar. 2020.

MARCO-BROWN, J. L. *et al.* Adsorption of picloram herbicide on montmorillonite: Kinetic and equilibrium studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 449, n. 1, p. 121–128, 1 maio 2014.

MARIEN, C.B.D. *et al.* Kinetics and mechanism of Paraquat's degradation: UV-C photolysis vs UV-C photocatalysis with TiO₂/SiC foams. **Journal of hazardous materials**, v. 370, p. 164–171, 2019.

MARTIN, S. M. *et al.* Marked changes in herbicide sorption-desorption upon ageing of biochars in soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 231–232, p. 70–78, 15 set. 2012.

MESA, A. C.; SPOKAS, K. A. Impacts of Biochar (Black Carbon) Additions on the Sorption and Efficacy of Herbicides. **Herbicides and environment**, v. 13, p. 315–340, 2011.

MIAN, M. M.; LIU, G. Sewage sludge-derived TiO₂/Fe/Fe₃C-biochar composite as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of methylene blue. **Chemosphere**, v. 215, p. 101–114, 1 jan. 2019.

MIRANDA, N. T. *et al.* Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and products properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 149, p. 111394, 2021.

MOHAN, D. *et al.* Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 191–202, 2014.

MOJIRI, A. *et al.* Pesticides in aquatic environments and their removal by adsorption methods. **Chemosphere**, v. 253, 1 ago. 2020.

MONDAL, S.; BOBDE, K.; AIKAT, K.; HALDER, G. Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies. **Journal of environmental management**, v. 182, p. 581-594, 2016.

NJOKU, V. O. *et al.* Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H₃PO₄-activated langsat empty fruit bunch. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 138–144, 1 maio 2015.

NOBRE, F. X. *et al.* Heterogeneous photocatalysis of Tordon 2,4-D herbicide using the phase mixture of TiO₂. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 6, 1 dez. 2019.

OAKES, D. J. *et al.* Testicular changes induced by chronic exposure to the herbicide formulation, Tordon 75D ® (2,4-dichlorophenoxyacetic acid and picloram) in rats. **Reproductive Toxicology**, v. 16, n. 3, p. 281-289, 2002.

OAKES, D. J.; POLLAK, J. K. Effects of a herbicide formulation, Tordon 75D ®, and its individual components on the oxidative functions of mitochondria. **Toxicology**, v. 136, n. 1, p. 41-52, 1999.

OGURA, A. P. *et al.* A review of pesticides sorption in biochar from maize, rice, and wheat residues: Current status and challenges for soil application. **Journal of Environmental Management**. Academic Press, 15 dez. 2021.

OKCU, G. D.; OKTEN, H. E.; YALCUK, A. Heterogeneous photocatalytic degradation and mineralization of 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid (2, 4-D): its performance, kinetics, and economic analysis. **Desalination and Water Treatment**, v. 137, p. 312-327, 2019.

OLA, O.; MAROTO-VALER, M. M. Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**. Elsevier B.V., 1 set. 2015.

ÓXIDO DE GRAFENO. ACS MATERIALS advanced chemicals supplier. Disponível em: <https://www.acsmaterial.com/blog-detail/graphene-oxide.html>. Acesso em: 18 ago, 2023.

PASSOS, A. B. R. J. *et al.* Persistence of picloram in soil with different vegetation managements. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 24, p. 23986–23991, 1 ago. 2018.

PASSOS, A. B. R. J. *et al.* Effects of Liming and Urochloa brizantha Management on Leaching Potential of picloram. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 230, n. 1, 1 jan. 2019.

PATTANASUPONG, A. *et al.* Ability of a microbial consortium to remove pesticide, carbendazim and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 20, n. 5, p. 517–522, jul. 2004.

PENG, X. *et al.* Facile fabrication of hollow biochar carbon-doped TiO₂/CuO composites for the photocatalytic degradation of ammonia nitrogen from aqueous solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 770, p. 1055–1063, 5 jan. 2019.

PEREIRA LOPES, R.; ASTRUC, D. Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. **Coordination Chemistry Reviews**. Elsevier B.V., 1 jan. 2021a.

PEREIRA LOPES, R.; ASTRUC, D. Biochar as a support for nanocatalysts and other reagents: Recent advances and applications. **Coordination Chemistry Reviews**. Elsevier B.V., 1 jan. 2021b.

PETER, A.; CHABOT, B.; LORANGER, E. Pre-and post-pyrolysis effects on iron impregnation of ultrasound pre-treated softwood biochar for potential catalysis applications. **SN Applied Sciences**, v. 3, n. 6, p. 643, 2021.

PETER, A.; CHABOT, B.; LORANGER, E. The influence of ultrasonic pre-treatments on metal adsorption properties of softwood-derived biochar. **Bioresource Technology Reports**, v. 11, p. 100445, 2020.

PICLORAM. Sigma-Aldrich, 2023. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/substance/picloram241461918021>. Acesso em: 19 de agosto de 2023.

PLANTAS DANINHAS. EMBRAPA, 2023. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/tema-plantas-daninhas/sobre-o-tema>>. Acesso em: 22 de ago. 2023.

PROCÓPIO, S. D. O. *et al.* Fitorremediação de solo contaminado com picloram por capim-pé-de-galinha-gigante (Eleusine coracana). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, p. 2517-2524, 2008.

RAIZADA, P. *et al.* Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: Current progress and future challenges. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 13, n. 11, p. 8424–8457, 1 nov. 2020.

RANA, A. K. *et al.* Sustainable materials in the removal of pesticides from contaminated water: Perspective on macro to nanoscale cellulose. **Science of the Total Environment**. Elsevier B.V., 25 nov. 2021.

RASHEED, T. *et al.* Tailored functional materials as robust candidates to mitigate pesticides in aqueous matrices—a review. **Chemosphere**, v. 282, 1 nov. 2021.

RELATÓRIO DE COMERCIALIZAÇÃO DE AGROTÓXICOS. IBAMA, 2017. Disponível em: <<https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>. Acesso em: 22 ago 2023.

ROMÁN, G. C. Autism: Transient in utero hypothyroxinemia related to maternal flavonoid ingestion during pregnancy and to other environmental antithyroid agents. **Journal of the Neurological Sciences**, v. 262, n. 1–2, p. 15–26, 15 nov. 2007.

SAIKUMARI, N.; DEV, S. M.; DEV, S. A. Effect of calcination temperature on the properties and applications of bio extract mediated titania nano particles. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, 1 dez. 2021.

SAJJADI, B. *et al.* Urea functionalization of ultrasound-treated biochar: A feasible strategy for enhancing heavy metal adsorption capacity. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 51, p. 20–30, 1 mar. 2019.

SANCHES-NETO, F. O. *et al.* Aqueous picloram degradation by hydroxyl radicals: Unveiling mechanism, kinetics, and ecotoxicity through experimental and theoretical approaches. **Chemosphere**, v. 278, 1 set. 2021.

SANDEEP, S. *et al.* Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid-A comparative study in hydrothermal TiO₂ and commercial TiO₂. **Applied Surface Science**, v. 449, p. 371-379, 2018.

SANT'ANNA, M. V. S. *et al.* Electrochemical sensor based on biochar and reduced graphene oxide nanocomposite for carbendazim determination. **Talanta**, v. 220, 1 dez. 2020.

SANTOS, M. V. *et al.* Eficácia e persistência no solo de herbicidas utilizados em pastagem - **Efficacy and Persistence of Herbicides in Pasture Soils**. [s.l: s.n.].

SHAHEEN, S. *et al.* Green synthesis of graphene-based metal nanocomposite for electro and photocatalytic activity; recent advancement and future prospective. **Chemosphere**, v. 311, 1 jan. 2023.

SHAN, R. *et al.* Photocatalytic degradation of methyl orange by Ag/TiO₂/biochar composite catalysts in aqueous solutions. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 114, 1 ago. 2020.

SHAREEF, K.; SHAW, G. Sorption kinetics of 2,4-D and carbaryl in selected agricultural soils of northern Iraq: Application of a dual-rate model. **Chemosphere**, v. 72, n. 1, p. 8–15, maio 2008.

SHARMA, Pramila *et al.* Review on Recent advancement of adsorption potential of sugarcane bagasse biochar in wastewater treatment. **Chemical Engineering Research and Design**, 2024.

SHI, X. *et al.* Adsorption properties of graphene materials for pesticides: Structure effect. **Journal of Molecular Liquids**, v. 364, 15 out. 2022.

SILVA, J. L. F. *et al.* New strategy for silicon supply through fertigation in sugarcane integrating the pre-sprouted seedling phase and field cultivation. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 1230, 2023.

SOHI, S.P. *et al.* A review of biochar and its use and function in soil. **Advances in Agronomy**, v. 105, p.47–82, 2010. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(10\)05002-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(10)05002-9).

SONU, K. *et al.* Photocatalytic degradation of MB by TiO₂ : studies on recycle and reuse of photocatalyst and treated water for seed germination. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 35, p. 48742-48753, 2021.

SOPHIA, A. C.; LIMA, E. C.; ALLAUDEEN, N.; RAJAN, S. Application of graphene based materials for adsorption of pharmaceutical traces from water and wastewater - a review. **Desalination and Water Treatment**, v. 3994, p. 1-14, 2016.

SOPHIA, A. C.; LIMA, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 150, p. 1-17, 2018.

SOUZA, T. F. *et al.* Influence of Mn precursor on pre-pyrolysis modification of sugarcane bagasse biochar for enhanced removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from aqueous solutions: Experimental and theoretical insights. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, 2024.

SPOKAS, K. A. *et al.* Impacts of woodchip biochar additions on greenhouse gas production and sorption/degradation of two herbicides in a Minnesota soil. **Chemosphere**, v. 77, n. 4, p. 574–581, 2009.

SRIDHARAN, R. *et al.* Carbon nanomaterials and its applications in pharmaceuticals: A brief review. **Chemosphere**, v. 294, 1 maio 2022.

TANG, J. *et al.* Preparation and characterization of a novel graphene/biochar composite for aqueous phenanthrene and mercury removal. **Bioresource Technology**, v. 196, p. 355–363, 1 nov. 2015.

TAN, X. *et al.* Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. **Chemosphere**, v. 125, p. 70-85, 2015.

TANNER, C. M. *et al.* **Occupation and Risk of Parkinsonism A Multicenter Case-Control Study**. Disponível em: <<https://jamanetwork.com/>>.

TAO, W. *et al.* Formation of persistent free radicals in biochar derived from rice straw based on a detailed analysis of pyrolysis kinetics. **Science of the Total Environment**, v. 715, 1 maio 2020.

TEIXEIRA, S. C. G.; CANELA, M, C. Degradation of Padron® by photochemical processes using artificial and sunlight radiation. **Química Nova**, v. 30, p. 1830-1834, 2007.

TONG, Y.; MCNAMARA, P. J.; MAYER, B. K. Adsorption of organic micropollutants onto biochar: a review of relevant kinetics, mechanisms and equilibrium. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 5(5), p. 821-838, (2019).

TRACHE, D.; THAKUR, V. K.; BOUKHERROUB, R. Cellulose nanocrystals/graphene hybrids—a promising new class of materials for advanced applications. **Nanomaterials**, 2020.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 55, p. 467-481, 2016.

TRIVEDI, N. S.; KHARKAR, R. A.; MANDAVGANE, S. A. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid adsorption on adsorbent prepared from groundnut shell: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 4541–4549, 1 dez. 2019.

UNIÃO EUROPEIA. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. 1998. Disponível em: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/525.htm> . Acesso em: 10 março 2023

WALTERS, J. Environmental Fate of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid. **Department of pesticide regulations**, Sacramento, CA, v. 18, 1999.

WANG, H. *et al.* Fabrication of High-Performance Biomass Derived Carbon/Metal Oxide Photocatalysts with Trilevel Hierarchical Pores from Organic–Inorganic Network. **Advanced Sustainable Systems**, v. 3, n. 6, p. 1800169, 2019.

WANG, He. *et al.* Adsorption and Fenton-like removal of chelated nickel from Zn-Ni alloy electroplating wastewater using activated biochar composite derived from Taihu blue algae. **Chemical Engineering Journal**, v. 379, p. 122372, 2020.

WANG, G.; XU, L.; ZHANG, J.; YIN, T., HAN, D., Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ Powders (P25) via calcination treatment. **International Journal of Photoenergy**, v. 2012, pp. 1-9, 2012.

WANJERI, V. W. O. *et al.* Isotherm and kinetic investigations on the adsorption of organophosphorus pesticides on graphene oxide based silica coated magnetic nanoparticles functionalized with 2-phenylethylamine. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1333–1346, 1 fev. 2018.

WEI, T.; WU, H.; LI, Z. Lignin immobilized cyclodextrin composite microspheres with multifunctionalized surface chemistry for non-competitive adsorption of co-existing endocrine disruptors in water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 441, 5 jan. 2023.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. The Who Recommended Classification of Pesticides By Hazard and Guidelines To Classification 2009. **World Health Organization**, (2010).

WORLD HEALTH ORGANIZATION. Guidelines for safe recreational water. Volume 1. Coastal and Fresh Waters. Geneva, (2003).

XIE, X. *et al.* Promoting charge separation of biochar-based Zn-TiO₂/pBC in the presence of ZnO for efficient sulfamethoxazole photodegradation under visible light irradiation. **Science of the Total Environment**, v. 659, p. 529–539, 1 abr. 2019.

XIE, YAOFENG, *et al.* TiO₂-biochar composites as alternative photocatalyst for stormwater disinfection. **Journal of Water Process Engineering**, v.48, 2022.

XIONG, S.; WU, Z.; LI, Z. Facile fabrication of robust, versatile, and recyclable biochar-graphene oxide composite monoliths for efficient removal of different contaminants in water. **Chemosphere**, v. 287, 1 jan. 2022.

XU, X. *et al.* Photoelectrochemical degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using electrochemically self-doped Blue TiO₂ nanotube arrays with formic acid as electrolyte. **Journal of Hazardous Materials**, v. 382, 15 jan. 2020a.

XU, X. *et al.* Photoelectrochemical degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid using electrochemically self-doped Blue TiO₂ nanotube arrays with formic acid as electrolyte. **Journal of Hazardous Materials**, v. 382, 15 jan. 2020b.

YAASHIKAA, P. R. *et al.* Advances in production and application of biochar from lignocellulosic feedstocks for remediation of environmental pollutants. **Bioresource Technology**. Elsevier Ltd, 1 nov. 2019.

YAN, L. *et al.* **A Safe-by-Design Strategy towards Safer Nanomaterials in Nanomedicines. Advanced Materials**. Wiley-VCH Verlag, 1 nov. 2019.

YANG, X. *et al.* Sulfate radical-based oxidation of the aminopyralid and picloram herbicides: The role of amino group on pyridine ring. **Journal of Hazardous Materials**, v. 405, 5 mar. 2021.

YANG, X.; WANG, D. Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications. **ACS Applied Energy Materials**. American Chemical Society, 24 dez. 2018.

YAVARI, S. *et al.* Degradation of imazapic and imazapyr herbicides in the presence of optimized oil palm empty fruit bunch and rice husk biochars in soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 366, p. 636–642, 15 mar. 2019.

YAVARI, S.; MALAKAHMAD, A.; SAPARI, N. B. Biochar efficiency in pesticides sorption as a function of production variables—a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 18, p. 13824–13841, 10 set. 2015.

ZAFEER, Mohd Khalid *et al.* Sugarcane bagasse-based biochar and its potential applications: a review. **Emergent Materials**, v. 7, n. 1, p. 133–161, 2024.

ZHANG, H. *et al.* An ionic liquid functionalized graphene adsorbent with multiple adsorption mechanisms for pipette-tip solid phase extraction of auxins in soybean sprouts, **Food Chemistry**, v. 265, p. 290–297, 2018.

ZHANG, H. *et al.* TiO₂ supported on reed straw biochar as an adsorptive and photocatalytic composite for the efficient degradation of sulfamethoxazole in aqueous matrices. **Chemosphere**, v. 185, p. 351–360, 2017.

ZHANG, S.; LU, X. Treatment of wastewater containing Reactive Brilliant Blue KN-R using TiO₂/BC composite as heterogeneous photocatalyst and adsorbent. **Chemosphere**, v. 206, p. 777–783, 1 set. 2018.

ZHANG, X. *et al.* Effect of pyrolysis temperature and correlation analysis on the yield and physicochemical properties of crop residue biochar. **Bioresource technology**, v. 296, 2020.

ZHANG, X. *et al.* Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 12, p. 8472–8483, 1 dez. 2013.

ZHANG, Y. *et al.* Biochar-supported reduced graphene oxide composite for adsorption and coadsorption of atrazine and lead ions. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 147–155, 1 jan. 2018.

ZHENG, W. *et al.* Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1–3, p. 121–126, set. 2010.

ZUANAZZI, N. R.; GHISI, N. DE C.; OLIVEIRA, E. C. Analysis of global trends and gaps for studies about 2,4-D herbicide toxicity: A scientometric review. **Chemosphere**. Elsevier Ltd, 1 fev. 2020.