Resumo nº 34

REMOÇÃO DO HERBICIDA 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO (2,4-D) DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO BIOCARVÃO DE CASCA DE ARROZ

Luiz Felipe Zappani[1], Luana Bettanin[2], Thaís Fernanda de Marco[2], Alexandre Tadeu Paulino[3], Jaqueline Scapinello[4]

1 Bolsista IC/UDESC/CEO

2 Estudante UDESC/CEO

3. Professor Mestrado em Engenharia de Alimentos UDESC/Oeste

4 Professora Coordenadora do projeto UDESC/CEO

INTRODUÇÃO

O aumento da produção agrícola intensifica o uso de defensivos agrícolas, tornando os herbicidas componentes essenciais para o controle de plantas daninhas e o aumento da produtividade. Entre esses compostos, o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) destaca-se como um dos herbicidas mais utilizados mundialmente, sendo empregado em diversas culturas agrícolas devido à sua elevada eficiência e baixo custo. Sua ampla utilização favorece a contaminação de águas superficiais e subterrâneas por escoamento, lixiviação e drenagem agrícola, gerando preocupação devido à persistência, mobilidade e aos potenciais impactos sobre organismos não alvo, além de dificultar o tratamento convencional da água (BRASIL, 2025; ISLAM et al., 2018; COELHO et al., 2020). Nesse contexto, torna-se necessária a busca por tecnologias eficientes, economicamente viáveis e ambientalmente sustentáveis para sua remoção.

Entre as diferentes tecnologias disponíveis, o processo de adsorção destaca-se por apresentar elevada eficiência na remoção de contaminantes orgânicos, simplicidade operacional, baixo consumo energético e possibilidade de utilização de materiais adsorventes provenientes de resíduos agroindustriais (IGHALO et al., 2023). Nesse contexto, o *biochar* obtido da casca de arroz apresenta características promissoras, como elevada área superficial, estrutura porosa e presença de grupos funcionais capazes de favorecer a interação com moléculas orgânicas (WANG e HOU, 2024). Além disso, sua utilização agrega valor a um resíduo abundante da cadeia produtiva do arroz, contribuindo para os princípios da economia circular e do desenvolvimento sustentável.

Diante desse contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a remoção do herbicida 2,4-D por adsorção utilizando *biochar* de casca de arroz, validando previamente o método analítico empregado para quantificação do composto e investigando a influência do pH e da massa de adsorvente sobre o processo de adsorção.

DESENVOLVIMENTO

O *biochar* de casca de arroz foi obtido de uma usina termelétrica (Candiota-RS), apresentando área superficial específica de 267,9 $m^2\ g^{-1}$ e predominância de microporos (AGASSIN et al., 2023).

As análises cromatográficas foram realizadas em sistema de cromatografia líquida de alta eficiência com detector por arranjo de diodos (HPLC-DAD), coluna C18 (150 mm × 5 µm), fase móvel água com ácido fórmico 0,1% e acetonitrila na proporção de 25:75 (v/v), isocrático, vazão 1 mL/min, temperatura da coluna 35 °C e detecção em 230 nm. A quantificação do 2,4-D foi realizada pelo método do padrão externo por integração da área dos picos cromatográficos. A linearidade do método foi avaliada por regressão linear pelo método dos

mínimos quadrados, utilizando nove níveis de concentração, entre 5 e 120 mg L^{-1} (triplicata). Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram estimados a partir do erro-padrão do intercepto e da inclinação da curva.

Os experimentos de adsorção foram conduzidos em batelada (50 mL solução de 2,4-D a 50 mg L^{-1}), avaliando-se três valores de pH (2,0; 3,0 e 4,0) e duas massas de *biochar* de 0,1 e 0,2 g, com agitação constante de 31.4 rad s^{-1} a 25 °C durante 120 min. Após, a concentração residual do 2,4-D foi determinada por HPLC-DAD. A capacidade de adsorção foi calculada por balanço de massa utilizando as concentrações inicial e final do 2,4-D em solução. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. A significância estatística foi avaliada por análise de variância (ANOVA), considerando nível de confiança de 95% ($p < 0,05$).

RESULTADOS

A detecção e quantificação do herbicida 2,4-D, realizada por HPLC-DAD, utilizando o método do padrão externo, resultou em curva analítica com elevada linearidade, com coeficiente de determinação $R^2 = 0,9992$ (Figura 1). O elevado valor de R^2 demonstra adequado ajuste do modelo linear e resposta instrumental consistente para a quantificação do 2,4-D na faixa avaliada. A regressão linear apresentou a equação $y = 0,6847x + 0,0598$, sendo y a área do pico obtida no cromatograma e x a concentração de 2,4-D em mg L^{-1}. O desvio padrão da inclinação foi igual a 0,0042, demonstrando baixa variabilidade e boa precisão da resposta da curva analítica. O coeficiente linear próximo de zero (0,0598) também aumenta a confiabilidade do método analítico, indicando baixa resposta instrumental na ausência do analito.

O LD, que corresponde à menor concentração do analito que pode ser detectada pelo método, resultou em 1,208 mg L^{-1}. Já o LQ, que representa a menor concentração que pode ser quantificada com confiabilidade, foi de 4,025 mg L^{-1}. Considerando a faixa de concentração empregada na curva de calibração, de 5 a 120 mg L^{-1}, os baixos valores de LD e LQ indicam adequada sensibilidade do método para a detecção e quantificação do 2,4-D nas condições analíticas avaliadas.

Para os ensaios de adsorção, observou-se que ambos os fatores exerceram influência significativa sobre o desempenho do processo, sendo o pH o parâmetro de maior impacto (85,44 %; $p<0,0001$). A maior capacidade de adsorção foi obtida em pH 2,0, atingindo 17,6 mg g^{-1} quando utilizados 0,1 g de *biochar*. Para a massa de 0,2 g, a capacidade de adsorção foi de 10,1 mg g^{-1}, significativamente inferior. À medida que o pH aumentou para 3,0 e 4,0, ocorreu redução significativa da capacidade de adsorção, com valores inferiores a 3 mg g^{-1} (Figura 2).

O melhor desempenho em meio ácido está relacionado à especiação do 2,4-D (pKa ≈ 2,8) (SAMANTH et al., 2025). Em pH abaixo do pKa, predomina a forma molecular, favorecendo interações hidrofóbicas e ligações de hidrogênio com a superfície do *biochar*. Em pH mais elevado, a forma aniônica predomina, aumentando a repulsão eletrostática e reduzindo a adsorção, comportamento também relatado para outros materiais carbonáceos (BINH e NGUYEN, 2020; WANG e HOU, 2024). A menor massa de adsorvente (0,1 g) proporcionou maior capacidade de adsorção. No geral, com o aumento da massa de adsorvente, mantendo-se constante a quantidade de adsorbato disponível, reduz a quantidade adsorvida por unidade de massa do material, embora possa aumentar a remoção percentual do contaminante. Dessa forma, a condição de pH 2,0 e 0,1 g de biochar é adequada para estudos de caracterização do processo de adsorção, como cinéticas de adsorção, de equilíbrio e termodinâmicos.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método analítico por HPLC-DAD apresentou elevada linearidade, com coeficiente de determinação de 0,9992, LD 1,208 mg L^{-1} e LQ 4,025 mg L^{-1}, mostrando-se adequado para a determinação das concentrações residuais do 2,4-D nos ensaios de adsorção. O pH da solução foi o fator de maior influência sobre o processo, com melhor resultado em pH 2,0. Nessa

condição, utilizando 0,1 g de *biochar*, foi obtida a maior capacidade de adsorção de 17,6 mg g^{-1}. Assim, o uso da casca de arroz na forma de *biochar* constitui uma alternativa promissora para o desenvolvimento de materiais adsorventes de menor custo destinados à remoção de contaminantes orgânicos em meio aquoso. Além da aplicação ambiental, essa estratégia contribui para a valorização de um resíduo agroindustrial e para sua reinserção em processos de maior valor agregado.

PALAVRAS-CHAVE
Biochar. Casca de arroz. Adsorção. 2,4-D. HPLC-DAD.

ANEXOS

Figura 1. *Curva analítica para determinação de 2,4-D por HPLC-DAD.*

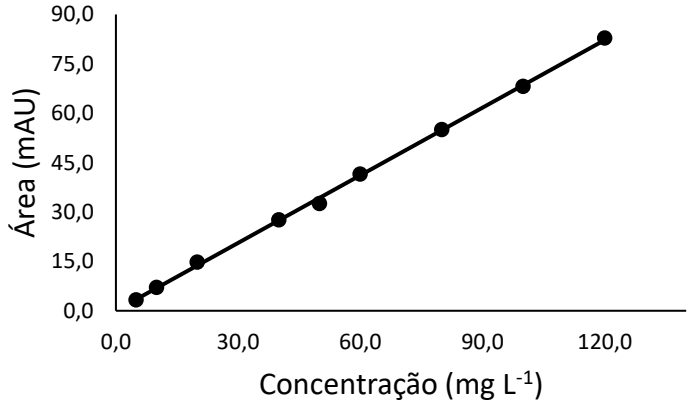
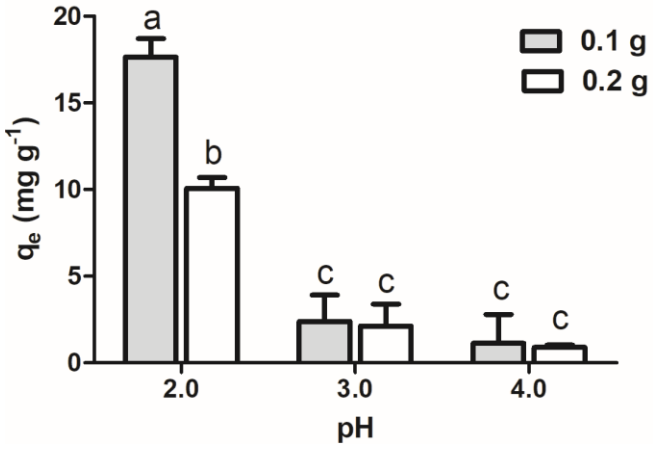


Figura 2. *Influência do pH e da massa de biochar na capacidade de adsorção do 2,4-D. As barras representam os valores médios ± desvio padrão (n=3). Letras diferentes indicam diferenças estatisticamente significativas entre os grupos, determinadas por análise de variância de duas vias (ANOVA), seguida do teste post hoc de Bonferroni (p<0,001).*



REFERÊNCIAS

AGASSIN, S. T. R.; DOGNINI, J.; PAULINO, A. T. Raw rice husk biochar as a potential valuable industrial byproduct for the removal of Rhodamine B from water. *Water*, v. 15, n. 21, 2023. DOI: 10.3390/w15213849.

BINH, Q. A.; NGUYEN, H. H. Investigation the isotherm and kinetics of adsorption mechanism of herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) on corn cob biochar. *Bioresource Technology Reports*, v. 11, 2020. DOI: 10.1016/j.biteb.2020.100520.

BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). *Relatórios de comercialização de agrotóxicos: Boletim 2024*. Brasília, DF: IBAMA, 2025. Disponível em: https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos. Acesso em: jan. 2026.

COELHO, E. R. C.; BRITO, G. M. de; LOUREIRO, L. F.; SCHETTINO JUNIOR, M. A.; FREITAS, J. C. C. de. 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) micropollutant herbicide removing from water using granular and powdered activated carbons: a comparison applied for water treatment and health safety. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 55, n. 4, p. 361-375, 2020. DOI: 10.1080/03601234.2019.1705113.

IGHALO, J. O.; OJUKWU, V. E.; UMEH, C. T.; ANIAGOR, C. O.; CHINYELU, C. E.; AJALA, O. J.; DULTA, K.; ADEOLA, A. O.; RANGABHASHIYAM, S. Recent advances in the adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid from water. *Journal of Water Process Engineering*, v. 56, art. 104514, 2023. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.104514.

ISLAM, F.; WANG, J.; FAROOQ, M. A.; KHAN, M. S. S.; XU, L.; ZHU, J.; ZHAO, M.; MUÑOS, S.; LI, Q. X.; ZHOU, W. Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. *Environment International*, v. 111, p. 332-351, 2018. DOI: 10.1016/j.envint.2017.10.020.

SAMANTH, A.; CHANDRASEKAR, R.; VINAYAGAM, R.; SELVARAJ, R. Density functional theory insights into the adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous biochar. *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 54, p. 20-28, 2025. DOI: 10.1016/j.sajce.2025.07.004.

WANG, F.; HOU, Y. Adsorption of tricyclazole and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto biochar produced from anaerobically digested sludge. *Water*, v. 16, n. 18, 2024. DOI: 10.3390/w16182697.