



Avaliação da fitotoxicidade de águas contendo 2,4-D tratadas com biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar modificado com sais de Fe e Mn na germinação de sementes de pepino

Thamiris F. Souza(PG)^{1*}, Lucas F. Fernandes(G)¹, Lavínia N. Louzada(PG)¹, Carlos Henrique M. Ribeiro(PG)², Laura Maria S. Batista(PG)¹, Maria Elisa F. Ávila(PG)¹, Gabriel M. D. Ferreira³ e Guilherme M. D. Ferreira(PQ)^{1*}

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras (UFLA); ²Departamento de Agricultura, Universidade Federal de Lavras (UFLA); ³Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

thamiris.f.souza@hotmail.com; guilherme.ferreira@ufla.br

RESUMO

Este estudo avaliou a fitotoxicidade de águas contaminadas com 2,4-D na germinação de sementes de pepino após o tratamento com biocarvões produzidos por pirólise do bagaço de cana-de-açúcar, modificado com sais de Fe (FBC) ou Fe/Mn (FMBC). Os materiais foram caracterizados por FTIR, TGA, pH_{pzc}, titulação condutimétrica, DRX, MEV e EDS. FBC apresentou maior capacidade adsorptiva para o 2,4-D (39,75 mg/g) e baixa lixiviação de Fe (0,09 mg/L), atendendo aos limites da Portaria GM/MS 888/2021 e CONAMA n° 357/2005. FMBC apresentou alta lixiviação de Mn (2,94 mg/L), excedendo o limite permitido. Os resultados indicaram ausência de efeito inibitório inicial na germinação das sementes em todos os tratamentos, mas apenas o material FBC conciliou eficácia na remoção do 2,4-D e segurança ambiental, sendo mais indicado para uso em aplicações agrícolas.

Palavras-chave: Pesticidas, Adsorção, Segurança ambiental, Compósitos, Óxidos metálicos.

Introdução

Com o aumento do uso de herbicidas como o ácido diclorofenoxiacético (2,4-D) nas práticas agrícolas, cresce a preocupação com a contaminação de recursos hídricos por esses contaminantes. Nesse cenário, o Brasil, maior produtor mundial de cana-de-açúcar, gera grandes volumes de bagaço, um resíduo agrícola que pode ser aproveitado para produzir biocarvões adsorventes. Esses biocarvões podem ser explorados como uma alternativa sustentável para remoção de herbicidas, contribuindo para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS 6, 12 e 15). No entanto, a capacidade adsorptiva dos biocarvões não modificados é limitada, podendo ser ampliada por impregnação com compostos a base de Fe e Mn. Apesar do potencial desses materiais, muitos estudos negligenciam questões ambientais importantes, como a lixiviação de metais usados como agentes de modificação do biocarvão e a toxicidade das águas tratadas, o que pode inviabilizar a aplicação dos adsorventes. Assim, este estudo busca avaliar não apenas a eficácia de remoção do 2,4-D por biocarvões modificados com compostos contendo Fe ou Fe e Mn, mas também a lixiviação desses metais e a fitotoxicidade das águas tratadas por meio de ensaios de germinação de sementes de pepino (*Cucumis sativus* L.). Os resultados subsidiam a combinação de eficácia adsorptiva e segurança ambiental desses materiais.

Experimental

Os materiais adsorventes foram produzidos a partir da pirólise do bagaço a 600 °C por 2 h (taxa de aquecimento de 10 °C/min), *in natura* (BC) ou impregnado com FeCl₃ (FBC) ou FeCl₃/MnCl₂ (FMBC), na proporção de 0,0025 mol de metal/g de biomassa. Após lavagem até pH neutro, secagem e peneiramento (100 mesh), os materiais foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{pzc}), número

de funções ácidas e básicas via titulação condutimétrica, difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS). Os ensaios iniciais de adsorção foram conduzidos em diferentes valores de pH inicial (5, 7 e 9), com solução de 2,4-D 20 mg/L, dosagem de adsorvente de 2 g/L, a 25 °C por 24 h a 120 rpm. Para FBC e FMBC, realizaram-se estudos cinéticos (0–30 h), isotérmicos (20–485 mg/L) e de reuso, em pH 5. O 2,4-D foi quantificado por UV-Vis (284 nm). A regeneração foi feita com NaOH 0,1 mol/L. Após a adsorção do herbicida 2,4-D foram realizados ensaios de lixiviação de Fe e Mn, quantificados por espectrometria de absorção atômica em chama. A fitotoxicidade foi avaliada em sementes de pepino em câmara BOD (25 °C). Os 6 tratamentos incluíram: controle (água deionizada), FBC e FMBC para avaliação do efeito isolado dos materiais em água, solução de 2,4-D (5 mg/L), além de 2,4-D + FBC e 2,4-D + FMBC, que representam os tratamentos da água contaminada tratada com FBC e FMBC, respectivamente. Foram analisadas germinação, altura (AH) e diâmetro (DH) do hipocótilo, número de folhas, massa fresca (MF) e massa seca (MS), com análise estatística por ANOVA/teste de Tukey (software R).

Resultados e Discussão

Caracterização

A análise por FTIR confirmou modificações nos grupos funcionais superficiais dos materiais. O FMBC apresentou a maior soma de funções ácidas e básicas (4,49 mmol/g), enquanto FBC não exibiu funções básicas detectáveis. Os valores de pH no ponto de carga zero (pH_{pzc}) de FBC (3,72) e FMBC (4,21) indicaram caráter mais ácido comparado ao BC (8,05). O DRX revelou natureza amorfa para BC e a presença de óxidos metálicos em FBC e FMBC, com cristalinidade de 8% e 11%. A análise de TGA mostrou alterações na estabilidade térmica dos materiais. Pelas imagens de MEV, FBC e FMBC apresentaram microgrânulos dispersos na fase carbonácea, mapeados por EDS como óxidos de Fe (FBC) ou Fe/Mn (FMBC).

Estudos de adsorção

Nos ensaios de adsorção, avaliou-se inicialmente o efeito do pH na remoção do herbicida 2,4-D, simulando valores de águas naturais. O material BC apresentou sensibilidade à variação de pH, atingindo até 18% de remoção em pH 5, enquanto a remoção pelos materiais modificados, FBC e FMBC, mostraram-se menos suscetíveis à variação de pH, com remoção de cerca de 100% (FBC) e 45% (FMBC) na faixa avaliada (Fig. 1a). Assim, apenas FBC e FMBC seguiram para os demais ensaios. Nos estudos cinéticos, FMBC atingiu o equilíbrio em 10 h e FBC em 20 h, ambos ajustando-se melhor ao modelo de Elovich. A constante de difusão no modelo de difusão intrapartícula foi maior para FMBC ($0,808 \text{ mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$), indicando transporte interno mais rápido. Contudo, FBC apresentou maior capacidade máxima de adsorção ($39,75 \text{ mg/g}$), quase o dobro de FMBC ($18,11 \text{ mg/g}$), com melhor ajuste ao modelo de Freundlich, enquanto FMBC ajustou-se ao modelo de Sips. Em reuso, ambos apresentaram perda de desempenho até o terceiro ciclo, com FBC removendo 32% e FMBC, 29%.

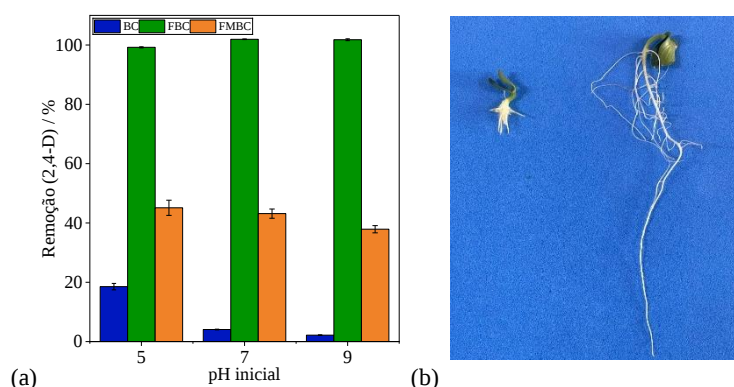


Figura 1. (a) Efeito do pH na adsorção de 2,4-D; (b) plântulas em água contaminada e tratada (FMBC).

Segurança ambiental: lixiviação e avaliação da fitotoxicidade

Além da remoção eficaz do herbicida, é imprescindível que a água tratada esteja em conformidade com os requisitos de qualidade estabelecidos para diferentes fins, especialmente no que diz respeito à possível poluição secundária por Fe e Mn. Segundo a Portaria de Potabilidade GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021 [1], os valores máximos permitidos para consumo humano são de $0,3 \text{ mg/L}$ para Fe e $0,1 \text{ mg/L}$ para Mn, limites igualmente adotados para águas utilizadas na irrigação de hortaliças consumidas cruas, como o pepino, conforme preconizado para águas doces de Classe 1 pela Resolução CONAMA nº 357/2005 [2]. A geração de contaminantes secundários, especificamente Fe e Mn, pelos materiais adsorventes após a adsorção do herbicida 2,4-D foi avaliada em pH próximo de 5,0. Foram observadas concentrações residuais de $0,09 \text{ mg/L}$ de Fe para o FBC e de $0,025 \text{ mg/L}$ de Fe e $2,94 \text{ mg/L}$ de Mn para o FMBC. A avaliação da fitotoxicidade (Tabela 1) das águas tratadas, utilizando sementes de pepino, espécie altamente sensível ao 2,4-D, mostrou que todos os tratamentos permitiram germinação total (100%) e o desenvolvimento de duas folhas por plântula, indicando ausência de efeitos inibitórios iniciais. No entanto, a análise morfológica revelou diferenças significativas no crescimento das plântulas. O tratamento controle apresentou os melhores resultados, sendo referência para o desenvolvimento ideal: altura do hipocótilo ($2,45 \text{ cm}$), diâmetro do hipocótilo ($0,14 \text{ cm}$), comprimento máximo da raiz ($12,48 \text{ cm}$), massa fresca ($2,36 \text{ g}$) e massa seca ($0,23 \text{ g}$).

Quando aplicados isoladamente, FBC e FMBC demonstraram comportamentos distintos. O FMBC apresentou resultados semelhantes aos do controle, principalmente em comprimento máximo da raiz e massa seca, sugerindo ausência de efeito fitotóxico imediato, embora o alto teor de Mn lixiviado seja um fator limitante para aplicações em hortaliças consumidas *in natura* devido ao risco de bioacumulação. O FBC apresentou discretas reduções nos parâmetros, principalmente em massa fresca, atribuídas à presença de Fe, porém manteve-se dentro dos limites seguros para irrigação. A água contaminada com 2,4-D resultou nos menores índices de crescimento, confirmando a fitotoxicidade do herbicida para o pepino. O tratamento das águas contaminadas com FBC e FMBC proporcionou recuperação significativa dos parâmetros de desenvolvimento, sendo que o FBC demonstrou maior segurança ambiental e potencial para uso na irrigação de culturas sensíveis. Para fins de potabilidade outros parâmetros devam ser avaliados.

Tabela 1. Avaliação de variáveis morfológicas em plântulas de pepino após 8 dias de germinação.

Tratamento	AH (cm)	DH (cm)	CMR (cm)	MF (g)	MS (g)
Controle	2,45 a	0,14 ab	12,48 a	2,36 a	0,23 ab
FBC	2,33 a	0,17 a	11,13 a	1,58 b	0,20 b
FMBC	2,45 a	0,13 b	12,71 a	1,90 ab	0,23 ab
2,4-D	0,50 b	0,10 c	0,80 b	0,82 c	0,16 c
2,4-D+FBC	2,25 a	0,19 a	9,75 a	1,75 b	0,21 ab
2,4-D+FMBC	2,33 a	0,15 ab	8,98 a	1,98 ab	0,29 a

¹Médias seguidas da mesma letra na mesma coluna não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Conclusões

Este estudo evidenciou que a modificação do bagaço de cana com sais de ferro (FBC) e ferro/manganês (FMBC), seguida de pirólise, promoveu melhorias nas propriedades superficiais dos materiais obtidos, resultando em desempenho adsorptivo superior para remoção do herbicida 2,4-D em relação ao biocarvão não modificado (BC). O FBC destacou-se pela elevada capacidade de adsorção, estabilidade em diferentes valores de pH e baixos níveis de lixiviação de Fe, atendendo aos limites legais para irrigação e consumo humano. Embora o FMBC tenha favorecido maior acúmulo de biomassa seca, a lixiviação excessiva de Mn inviabiliza seu uso seguro em hortaliças consumidas *in natura*. Apenas o FBC conciliou eficácia adsorptiva e segurança ambiental, sendo mais indicado para aplicações agrícolas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à Fapemig e à Capes pelo financiamento do projeto.

Referências

- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 07 maio 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-316818368>.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=102226>.