

ESTUDO DE TRATAMENTO DE ÁGUAS PELA ADSORÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA

MIQUEIAS DE CASTRO DA SILVA^{1,2*}, JÉSSICA PIOVESAN BERTOLO³,
JANAÍNA SILVA SARZI^{2,4}, MANUELA G. CARDOSO^{2,5}, LIZIARA C. CABRERA^{2,6}

1 Introdução

A contaminação de recursos hídricos por compostos de origem humana é um problema ambiental global. Afeta diretamente a saúde pública e compromete a integridade dos ecossistemas aquáticos. Entre os contaminantes emergentes de maior relevância, os agrotóxicos destacam-se por sua ampla dispersão e persistência ambiental, conforme documentado em estudos recentes (Ahmad *et al.*, 2024; Basso *et al.*, 2021).

O glifosato [N-(fosfonometil)glicina], herbicida de amplo espectro, configura-se como o agrotóxico mais utilizado mundialmente, com aplicações registradas em mais de 160 países (Amarante Junior *et al.*, 2002). No cenário brasileiro, dados do IBAMA (2023) revelam consumo recorde superior a 250 mil toneladas em 2023, com aplicação predominante em cultivos de commodities agrícolas e manejo urbano (Coelho; Reis, 2021).

Apesar da eficácia agronômica, o glifosato e seu principal metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), apresentam alta persistência no ambiente, o que tem motivado intenso debate científico (Bose *et al.*, 2023). A preocupação decorre da detecção recorrente em mananciais, do elevado potencial ecotoxicológico e das dificuldades técnicas envolvidas na sua remoção (Nunes *et al.*, 2024; Pires *et al.*, 2023).

A adsorção é uma rota promissora na remoção de glifosato e AMPA, com ampla investigação de materiais convencionais, como carvão ativado e óxidos metálicos (Doyle *et al.*, 2023; Trinh; Schäfer, 2023). O aproveitamento direto de resíduos industriais de baixo custo, como o fumo de filtro manga, permanece pouco explorado. Neste contexto, este estudo

¹ Acadêmico de Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Cerro Largo, contato: miqueias.decastro@gmail.com

² Núcleo de Síntese, Aplicação e Análise de Compostos Orgânicos e Inorgânicos – NUSAACOI – UFFS.

³ Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis – PPGATS – UFFS, *campus* Cerro Largo.

⁴ Pós-Doutoranda, Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Cerro Largo.

⁵ Doutora em Engenharia Química, docente na Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Cerro Largo.

⁶ Doutora em Química, docente na Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Cerro Largo, **Orientadora.**

investigou o fumo de filtro manga sem pré-tratamento químico ou térmico, em comparação direta ao seu desempenho com adsorventes comerciais sob mesmas condições experimentais, avaliando sua eficiência em ampla faixa de pH, alinhando-se ao tratamento de água.

2 Objetivos

Validar um método de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplada à Espectrometria de Massas (CLAE-EM) para quantificar glifosato e AMPA em amostras de água. Avaliar a eficiência de diferentes materiais adsorventes modificados na remoção desses contaminantes.

3 Metodologia

Foram avaliados cinco materiais quanto ao potencial de adsorção de glifosato. Dois eram comerciais: zeólita clinoptilolita (Celta Brasil, Watercel ZS) e carvão ativado (Dinâmica, CAS 7440-44-0). Três eram resíduos industriais de uma fundição no Rio Grande do Sul: areia de moldagem, escória de alto-forno e fumo particulado (coletado em filtro manga). Os materiais passaram por lavagem com água destilada e secagem em estufa a 105 °C por 24 horas. A escória, devido à sua natureza agregada, foi submetida à moagem para uniformização granulométrica, assegurando precisão nas dosagens subsequentes.

Para determinar o glifosato foi utilizado um Sistema de Cromatografia Líquida Acoplada a Espectrometria de Massas (Shimadzu LC-MS2020®), que possui uma fonte de Ionização por Electrospray (ESI), um analisador de massa do tipo quádruplo e o Software LabSolutions (Shimadzu®) para tratamento de dados. A separação cromatográfica foi realizada em uma coluna analítica Zorbax HILIC plus (2,1 x 50 mm x 3,5 µm) (Agilent®).

Por possuir elevada polaridade, baixa absorção na região ultravioleta (UV) e dificuldade de ionização, a detecção direta do glifosato se mostra desafiadora. Para contornar essa limitação, emprega-se o cloreto de 9-fluorenilmetoxicarbonila (FMOC-Cl), que reage especificamente com grupos amina presentes tanto no glifosato quanto em seu principal metabólito, o AMPA. Essa reação de derivatização altera as propriedades físico-químicas dessas moléculas, aumentando sua hidrofobicidade e, conseqüentemente, melhorando sua separação e detecção em técnicas cromatográficas (Reinke, 2020; Martín-Reina *et al.*, 2021).

O procedimento analítico iniciou-se com o ajuste de 2 mL da amostra para pH 9 utilizando solução tampão de borato (0,4 mol·L⁻¹). Para a derivatização do glifosato, adicionou-se 3 mL de FMOC-Cl (1 g·L⁻¹ em acetonitrila), seguido de agitação homogênea por

30 minutos em condições de ausência de luz, garantida pelo envolvimento dos tubos com papel-alumínio para prevenir degradação fotoquímica. A etapa de extração foi realizada com 3 mL de acetato de etila, sob agitação em mesa agitadora por 3 minutos. As fases foram separadas por centrifugação a 3500 rpm por 4 minutos, e o sobrenadante foi filtrado em membrana de politetrafluoretileno (PTFE) de 0,22 μm antes da transferência para vials de polipropileno.

Para avaliar o impacto do pH no processo de adsorção do glifosato, conduziram-se ensaios com valores de pH ajustados para 4, 7 e 10, utilizando adsorventes em seu estado natural. O controle da acidez do meio foi realizado por meio da adição de soluções padronizadas de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), ambas na concentração de 0,1 mol·L⁻¹. Empregou-se uma solução contendo glifosato na concentração de 1 mg·L⁻¹, na qual foram dispersos 1 g do material adsorvente em cada ensaio.

Por fim, na avaliação do efeito da dosagem do adsorvente foram testadas diferentes massas de fumo de filtro manga sem tratamento: 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 e 1 g em 40 mL de solução de glifosato em pH 7. O estudo das isotermas de adsorção (equilíbrio) utilizou soluções de glifosato em concentrações variadas, entre 0,25 e 7,5 mg·L⁻¹, com uma massa de 0,05 g do fumo de filtro manga, previamente estabelecida no teste de dosagem. Nas avaliações variou as condições de pH natural (6-7), sem modificações, para manter as características intrínsecas do sistema e simular condições ambientais reais. Todos os materiais foram avaliados sob as mesmas condições (de concentração, pH de ensaio, tempo de contato e proporção massa/volume), assegurando comparabilidade direta.

4 Resultados e Discussão

O fumo de filtro manga *in natura* apresentou remoção de 100% do glifosato em concentrações de até 5 mg·L⁻¹ em toda a faixa de pH (4, 7 e 10), superando o desempenho do carvão ativado, que apresentou eficiência de 98,45% nas mesmas condições. Considerando que o carvão ativado é amplamente utilizado em escala industrial, o desempenho do fumo evidencia seu potencial como alternativa de menor custo e com reaproveitamento de resíduos. O desempenho no pH, sem pré-tratamento, supera restrições típicas de adsorventes ativados.

Estudos de equilíbrio revelaram que este material apresenta uma capacidade máxima de adsorção de 5,39 mg·g⁻¹, com cinética rápida que atinge o equilíbrio em cerca de 8 horas. No estudo de dosagem, utilizando uma concentração inicial de glifosato de 5 mg·L⁻¹,

verificou-se que $25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (fumo/solução de glifosato) assegura uma remoção superior a 95%, enquanto uma dosagem reduzida para $1,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ mantém uma eficiência significativa de 87,91%. A dosagem de $1,25 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ foi considerada a mais adequada. Atende aos limites de potabilidade previstos em lei e reduz o consumo de material. AMPA não foi detectado em nenhuma das amostras.

No geral, há menor eficácia de remoção quando utilizados materiais como zeólita e areia (ambos $< 90\%$ de remoção), em comparação com o fumo de filtro manga, escória ($> 97\%$) e o carvão ativado. Essa diferença no desempenho pode ser atribuída às características químicas intrínsecas de cada adsorvente. Enquanto a zeólita e a areia são predominantemente constituídas por óxidos de silício e alumínio, materiais como o carvão ativado e o fumo apresentam uma matriz carbonácea em sua composição. Além disso, a escória destaca-se na sua estrutura a presença de metais pesados (Ahmad *et al.*, 2022; Ferrazzo *et al.*, 2023).

5 Conclusão

O estudo evidenciou a eficiência de resíduos industriais, em especial o fumo de filtro manga, na adsorção de glifosato, superando materiais convencionais. Variáveis como pH e temperatura influenciaram significativamente o processo. A derivatização com FMOC-Cl apresentou limitações metodológicas, restringindo a detecção do AMPA. Recomenda-se, em pesquisas futuras, avaliar regeneração, reuso, ensaios com água real, análise econômica, riscos, adequação regulatória e modelagens cinética e de equilíbrio para viabilizar aplicação em escala piloto.

Referências Bibliográficas

AHMAD, J.; ZHOU, Z.; MARTÍNEZ-GARCÍA, R.; VATIN, N. I.; DE-PRADO-GIL, J.; EL-SHORBAGY, M. A. Waste Foundry Sand in Concrete Production Instead of Natural River Sand: A Review. **Materials**, v. 15, n. 7, p. 2365, 23 mar. 2022. <https://doi.org/10.3390/ma15072365>

AHMAD, M. F.; AHMAD, F. A.; ALSAYEGH, A. A.; ZEYAUULLAH, Md.; ALSHAHRANI, A. M.; MUZAMMIL, K.; SAATI, A. A.; WAHAB, S.; ELBENDARY, E. Y.; KAMBAL, N.; ABDELRAHMAN, M. H.; HUSSAIN, S. Pesticides impacts on human health and the environment with their mechanisms of action and possible countermeasures. **Heliyon**, v. 10, n. 7, p. e29128, abr. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29128>

AMARANTE JUNIOR, O. P. D.; SANTOS, T. C. R. D.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 589–593, jul. 2002. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422002000400014>

BASSO, C.; SIQUEIRA, A. C. F.; RICHARDS, N. S. P. D. S. Impactos na saúde humana e no meio ambiente relacionados ao uso de agrotóxicos: Uma revisão integrativa. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 8, p. e43110817529, 15 jul. 2021.

<https://doi.org/10.33448/rsd-v10i8.17529>

BOSE, S.; SENTHIL KUMAR, P.; RANGASAMY, G.; PRASANNAMEDHA, G.; KANMANI, S. A review on the applicability of adsorption techniques for remediation of recalcitrant pesticides. **Chemosphere**, v. 313, p. 137481, fev. 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137481>

COELHO, E. R. C.; REIS, D. P. Ultrafiltração na remoção de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas de abastecimento. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 26, n. 5, p. 837–843, out. 2021. <https://doi.org/10.1590/s1413-415220200101>

DOYLE, S.; GARVEY, M.; FOWLEY, C. Removal of Glyphosate from water through adsorption onto Goethite Nanoparticles. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 20, p. 100839, dez. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2023.100839>

FERRAZZO, S. T.; TONINI DE ARAÚJO, M.; BRUSCHI, G. J.; KORF, E. P.; LEVANDOSKI, W. M. K.; PEREIRA DOS SANTOS, C.; CONSOLI, N. C. Metal encapsulation of waste foundry sand stabilized with alkali-activated binder: Batch and column leaching tests. **Journal of Environmental Management**, v. 348, p. 119287, dez. 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119287>

INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECURSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. 2023. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 30 jan. 2025.

NUNES, R. F. N.; MARCIANO, L. P. A.; OLIVEIRA, G. S.; CARDOSO, N. S.; PAULA, F. B. D. A.; SARPA, M.; MARTINS, I. Glyphosate contamination of drinking water and the occurrence of oxidative stress: Exposure assessment to rural Brazilian populations.

Environmental Toxicology and Pharmacology, v. 108, p. 104476, jun. 2024.

<https://doi.org/10.1016/j.etap.2024.104476>

PIRES, N. L.; DE ARAÚJO, E. P.; OLIVEIRA-FILHO, E. C.; CALDAS, E. D. An ultrasensitive LC-MS/MS method for the determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in water analysis of surface and groundwater from a hydrographic basin in the Midwestern region of Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 875, p. 162499, jun. 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162499>

TRINH, P. B.; SCHÄFER, A. I. Adsorption of glyphosate and metabolite aminomethylphosphonic acid (AMPA) from water by polymer-based spherical activated carbon (PBSAC). **Journal of Hazardous Materials**, v. 454, p. 131211, jul. 2023.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131211>

Palavras-chave: Cromatografia; Herbicida; Saúde humana; Meio Ambiente; Resíduos.

Nº de Registro no sistema Prisma: PES-2024-0377

Financiamento: FAPERGS