

ADSORÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA: REVISÃO DE LITERATURA

Jéssica Piovesan Bertolo

Universidade Federal da Fronteira Sul
jsscbertolo@gmail.com

Jonas Simon Dugatto

Universidade Federal da Fronteira Sul
jonas.dugatto@uffs.edu.br

Laila Cardoso

Universidade Federal da Fronteira Sul
laila.barcelos@estudante.uffs.edu.br

Liziara da Costa Cabrera

Universidade Federal da Fronteira Sul
liziara.uffs@gmail.com

Manuela Gomes Cardoso

Universidade Federal da Fronteira Sul
manuelagc@gmail.com

Eixo 01: Ciências Exatas e da Terra

Resumo: Os agrotóxicos tiveram impacto significativo na agricultura, elevando a produtividade, mas gerando preocupações ambientais, especialmente contaminação hídrica. Estudos mostram persistência do glifosato e o seu metabólito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA) na água. Para tratar essa contaminação, o método de adsorção é utilizado, empregando diferentes materiais adsorventes. Fatores como química do material, área superficial, pH, temperatura e concentração inicial têm influência na adsorção.

Palavras-chave: Herbicida. Glifosato. AMPA. Adsorção.

Introdução

Os agrotóxicos revolucionaram a produção agrícola, reduzindo as perdas de rendimento, garantindo as colheitas adequadas e aumentando a produtividade (BOSE *et al.*, 2023; JING *et al.*, 2023). Embora os agrotóxicos controlem pragas, ervas daninhas e doenças nas plantas, os problemas ambientais associados ao seu uso estão cada vez mais presentes ganhando destaque entre os contaminantes químicos presentes em corpos hídricos (ANDRUNIK; SKALNY; BAJDA, 2023).

Entre os diferentes tipos de agrotóxicos disponíveis a venda, estão os fabricados a base de glifosato (N-(fosfonometil)glicina) (HERATH; POH; NG, 2019). Este considerado o

herbicida mais comercializado no mundo para aplicar em área urbana e na agricultura, com registro em mais de 160 países. Em 2021, foram comercializadas 219.585,51 toneladas do glifosato no Brasil, frequentemente utilizado nas culturas de soja e milho (COELHO; REIS, 2021; IBAMA, 2022). Seu uso é polêmico em todo o mundo e, no Brasil, está sendo atualmente reavaliado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2022).

Evidências sugerem que o glifosato pode persistir no solo e na água por longos períodos de tempo, visto que podem se mover na matriz ambiental, a persistência refere-se ao tempo que leva para 75 a 100% da substância se decompor, que pode variar de algumas semanas a até 30 anos (ANDRUNIK; SKALNY; BAJDA, 2023).

O mais importante produto de biodegradação do glifosato é o ácido aminometilfosfônico (AMPA). Diante dos riscos associados à degradação resultante da presença de herbicidas para a saúde humana e o meio ambiente, têm-se enfatizado várias opções para eliminar esses compostos da água. Entre essas opções, destacam-se os processos oxidativos avançados, desinfecção, separação por membranas e adsorção. Essas abordagens oferecem soluções viáveis para a remoção eficaz dos herbicidas, visando proteger a saúde pública e preservar a integridade ambiental (RASZL, 2021).

A adsorção do glifosato e do AMPA em águas tem sido amplamente estudada, visando desenvolver métodos eficientes de remoção. Portanto, o objetivo deste trabalho foi pesquisar na literatura científica atual a remoção desses compostos utilizando a técnica da adsorção.

Glifosato e AMPA no meio ambiente

O glifosato é um produto altamente perigoso mesmo sendo classificado como não carcinogênico e sem apresentar impeditivos na legislação brasileira, é importante avaliar os efeitos de toxicidade além da carcinogenicidade, impondo medidas seguras do seu uso e restrições (ANVISA, 2017). Segundo a ANVISA, a classificação toxicológica do glifosato no Brasil é categoria IV, sendo considerado pouco tóxico (faixa azul).

O transporte do glifosato e seu principal metabólito o AMPA do ambiente terrestre para o aquático, ocorre na forma de solutos cotransportados ligados a colóides no solo. Nas águas superficiais o glifosato se dissipa rapidamente por ser degradado por microrganismos e adsorvido por sedimentos, é quimicamente estável e não sofre degradação fotoquímica. O tempo de meia-vida do glifosato em água é entre 7 a 21 dias (MENDONÇA, 2018).

Com a contínua introdução desses agentes químicos no meio ambiente, eles inevitavelmente acabam alcançando as fontes de água utilizadas para consumo humano. Portanto, é essencial realizar a avaliação dos valores máximos permitidos (VMP), estabelecidos pelos órgãos competentes. Na Tabela 1, encontram-se as normativas legais para os VMP de glifosato + AMPA no país.

Tabela 1 – Normativas legais para VMP de glifosato e AMPA em águas.

NORMATIVA	DEFINIÇÃO		VMP ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Resolução CO-NAMA N° 357/05	Classifica as águas superficiais de acordo com sua qualidade e finalidade	Classe Especial	0
		Classe 1	65
		Classe 2	65
		Classe 3	280
		Classe 4	Não tem
Resolução CO-NAMA N° 396/08	Classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas	Consumo humano	500
		Dessedentação de animais	280
		Irrigação	0,13
Portaria N° 888/21	Estabelece os procedimentos de controle e vigilância da qualidade da água	Consumo humano	500
Portaria N° 320/14	Estabelece parâmetros adicionais de agrotóxicos no RS	Consumo humano	Não tem

Fonte: Elaborado pelos autores (2023)

Remoção de Glifosato e AMPA em matrizes aquosas

Frente a problemática de contaminação por glifosato e seus produtos de degradação, técnicas para remoção de contaminantes são empregadas para atingir os limites impostos pelas legislações onde a adsorção é uma opção viável para tratar águas e águas residuais, separando e purificando compostos tóxicos, por processo físico-químico, utilizado adsorventes de baixo custo, flexibilidade e simplicidade, além de ser fácil de operar e altamente eficiente. Nesse processo, substâncias presentes nos fluidos aderem à superfície de sólidos porosos, resultando na separação dos componentes (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Vários fatores afetam a eficiência da adsorção, como a característica da superfície influenciada pela química do material adsorvente, a área superficial por unidade de massa do adsorvente, o pH, a temperatura e a concentração inicial da substância (KAMARAJ *et al.*, 2014). Estudos têm explorado a remoção do glifosato e AMPA através da adsorção, utilizando materiais como biocarvão, argila, óxidos de ferro, resíduos industriais de água, zeólita

combinada com polianilina, hidróxidos duplos em camadas e outros compostos de origem natural ou sintética (UEDA YAMAGUCHI; BERGAMASCO; HAMOUDI, 2016).

Herath, Poh; Ng (2019) compararam a remoção de glifosato de solução aquosa com carvão ativado e biocarvão. Verificou-se que a maior eficácia de remoção de glifosato foi obtida com o pH operacional 8, concentração inicial de glifosato 0,2 mg/L, temperatura de 50 °C, dose de adsorvente de 11,4 g/L, e tempo de contato de 1,7 h para o carvão ativado e pH 5, 0,7 mg/L, 50 °C, 12,3 g/L, 1,9 h para biocarvão. A capacidade e eficiência de remoção foram de 0,0173 mg/g e 98,45% para carvão ativado e 0,0569 mg/g e 100,00% para biocarvão.

Trinh e Schäfer (2023) estudaram a adsorção de glifosato e AMPA usando carvão ativado esférico baseado em polímero (PBSAC), com uma concentração inicial de 1 µg/L e pH 8,2. Os resultados indicaram que o PBSAC removeu 95% do glifosato e 57% do AMPA. A adsorção de glifosato/AMPA foi favorecida em pH baixo a neutro, permitindo sem carga e em uma boa capacidade de adsorção. Além disso, temperaturas mais altas toleram para aumentar a adsorção desses compostos pelo PBSAC. O estudo demonstrou a eficácia na remoção do glifosato, mas para o AMPA, não foi possível atingir o nível de remoção exigido.

Foram realizados testes de adsorção do glifosato em solução aquosa utilizando nanoestruturas e granulados de polianilinas (PANIs) e seus compostos com zeólita ZSM-5. A capacidade de adsorção mais alta foi observada nas amostras de PANI e PANI/ZSM-5, além da zeólita ZSM-5 pura. A concentração inicial de glifosato foi de 4 g/L, e foram utilizadas concentrações entre 0,1-4,0 g/L com 50 mg de PANI ou amostras compostas PANI/ZSM-5. Destaca-se que o composto PANI/ZSM-5 desprotonado, contendo cerca de 50% de zeólita, apresentou uma alta capacidade de adsorção de 61,9 mg/g, assim como a polianilina nanoestruturada protonada, que atingiu 59,9 mg/g (MILOJEVIĆ-RAKIĆ *et al.*, 2013).

Um estudo investigou a capacidade de adsorção do glifosato por resíduos de tratamento de água, conhecidos como lodo de alumínio, nas formas desidratada e líquida. Foram realizados testes de frasco padrão com o lodo líquido em concentrações de 3 g/L e 5 g/L para a adsorção do glifosato. Os resultados indicam uma alta capacidade de adsorção do lodo de alumínio, alcançando 85,9 mg/g para a forma desidratada e 113,6 mg/g para a forma líquida (HU; ZHAO; SOROHAN, 2011).

Com base nesses estudos, é possível observar que a eficiência da adsorção do glifosato e do AMPA depende de diversos fatores. Geralmente, pHs mais baixos aumentam a adsorção desses compostos, enquanto pHs mais altos podem reduzir sua adsorção.

Conclusão

Os agrotóxicos apesar de desempenharem um papel fundamental na revolução da agricultura geram preocupações ambientais, especialmente em relação à contaminação de corpos d'água. O glifosato, um dos herbicidas mais usados, pode persistir na água, apresentando desafios de remoção. A adsorção é uma técnica promissora para remover o glifosato e seu metabólito AMPA da água, com vários estudos explorando diferentes materiais adsorventes e condições de operação.

Referências bibliográficas

ANDRUNIK, M.; SKALNY, M.; BAJDA, T. Functionalized adsorbents resulting from the transformation of fly ash: characterization, modification, and adsorption of pesticides. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 309, p. 123106, 2023.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Glifosato prossegue sob análise na Anvisa. Brasil: Regulamentação, 2017.** Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2017/glifosato-prossegue-sob-analise-na-anvisa>. Acesso em: 06 jun. 2023.

ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Glifosato prossegue sob análise na Anvisa. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2021/glifosato-prossegue-sob-analise-na-anvisa>. Acesso em: 03 de jun. 2023.

BOSE, S. *et al.* A review on the applicability of adsorption techniques for remediation of recalcitrant pesticides. **Chemosphere**, [s. l.], v. 313, p. 137481, 2023.

BRASIL. **Portaria GM/MS nº 888, de 04 de maio de 2021.** Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

COELHO, E. R. C.; REIS, D. P. Ultrafiltration for removal of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in drinking water. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 26, n. 5, p. 837–843, 2021.

CONAMA. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - **CONAMA nº 357, de 18 de março de 2005.** Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

CONAMA. Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - **CONAMA nº 396, de 13 de abril de 2008.** Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências.

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

HU, Y. S.; ZHAO, Y. Q.; SOROHAN, B. Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. **Desalination**, [s. l.], v. 271, n. 1–3, p. 150–156, 2011.

IBAMA. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis - Relatórios de comercialização de agrotóxicos. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-deagrotoxicos#boletins-annuals>. Acesso em: 03 de jun. de 2023.

JING, T. F. *et al.* Adsorption behaviour and mechanism of Avermectin-based pesticides in soil driven by H-bonds formed between the compounds and humus. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 459, p. 141647, 2023.

KAMARAJ, R. *et al.* Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from water by in situ generated metal hydroxides using sacrificial anodes. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**, [S.L.], v. 45, n. 6, p. 2943-2949, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2014.08.006>.

MENDONÇA, C. **Determinação do glifosato e AMPA nas águas superficiais da Bacia do Paraná 3**. Aline Theodoro Toci. 2018. 129. Programa de pós graduação em química, Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química de Araraquara, Araraquara. 2018.

MILOJEVIĆ-RAKIĆ, M. *et al.* Polyaniline and its composites with zeolite ZSM-5 for efficient removal of glyphosate from aqueous solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 180, p. 141–155, 2013.

NASCIMENTO, R. F. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária (UFC), 2ª. ed., 309 p., 2020.

RASZL, R. C. M.. Estudo da adsorção de herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético em processo contínuo e descontínuo utilizando-se de carvão ativo 51 granular. 2021. 99 f. Dissertação - Curso de Ciências Ambientais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2021.

SES. **Portaria RS/SES nº 320, de 24 de abril de 2014**. Estabelece parâmetros adicionais de agrotóxicos ao padrão de potabilidade para substâncias químicas, no controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano no RS.

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, 15 jul. 2023.

UEDA YAMAGUCHI, N.; BERGAMASCO, R.; HAMOUDI, S. Magnetic MnFe₂O₄-graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 295, p. 391–402, 2016.