

**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL**  
**CAMPUS CERRO LARGO**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM AMBIENTE E TECNOLOGIAS**  
**SUSTENTÁVEIS**

**JÉSSICA PIOVESAN BERTOLO**

**ADSORÇÃO DO GLIFOSATO UTILIZANDO MATERIAIS NATURAIS E**  
**RESÍDUOS INDUSTRIAIS: EQUILÍBRIO E CINÉTICA**

**CERRO LARGO**

**2025**

**JÉSSICA PIOVESAN BERTOLO**

**ADSORÇÃO DO GLIFOSATO UTILIZANDO MATERIAIS NATURAIS E  
RESÍDUOS INDUSTRIAIS: EQUILÍBRIO E CINÉTICA**

Dissertação apresentada para o Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Liziara da Costa Cabrera

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Manuela Gomes Cardoso

**CERRO LARGO**

**2025**

**Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS**

Bertolo, Jéssica Piovesan

ADSORÇÃO DO GLIFOSATO UTILIZANDO MATERIAIS NATURAIS E  
RESÍDUOS INDUSTRIAIS: EQUILÍBRIO E CINÉTICA / Jéssica  
Piovesan Bertolo. -- 2025.

93 f.:il.

Orientadora: Doutora Lizziara da Costa Cabrera

Co-orientadora: Doutora Manuela Gomes Cardoso

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da  
Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ambiente e  
Tecnologias Sustentáveis, Cerro Largo, RS, 2025.

1. Herbicidas. 2. Cromatografia Líquida de Alta  
Eficiência. 3. Adsorção. 4. Resíduos. I. Cabrera,  
Lizziara da Costa, orient. II. Cardoso, Manuela Gomes,  
co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul.  
IV. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

**JÉSSICA PIOVESAN BERTOLO**

**ADSORÇÃO DO GLIFOSATO UTILIZANDO MATERIAIS NATURAIS E  
RESÍDUOS INDUSTRIAIS: EQUILÍBRIO E CINÉTICA**

Dissertação apresentada para o Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.

Este trabalho foi defendido e aprovado pela banca em 12/03/2025.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Liziara da Costa Cabrera – UFFS  
Orientadora

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Manuela Gomes Cardoso – UFFS  
Coorientadora

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Liliana Amaral Féris – UFRGS  
Avaliadora

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Magali Kemmerich – UFFS  
Avaliadora

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, que sempre esteve ao meu lado, em especial ao meu pai, Renato, à minha mãe, Silvane, aos meus irmãos, Rennan e Otaner, e aos meus sobrinhos, Henrique, Enzos, Geórgia e Matteo, pelo amor e incentivo constantes. Estendo minha gratidão aos meus avós, às minhas cunhadas, bem como a todos os familiares, tios e primos, pelo apoio incondicional ao longo desta trajetória acadêmica.

Ao meu companheiro, Eduardo, agradeço pelo amor, companheirismo, encorajamento, força e lealdade, fundamentais em todos os momentos deste percurso. Estendo também meus agradecimentos à sua família, que me acolheu com carinho e se tornou parte da minha própria história.

Registro minha sincera gratidão aos professores, pelo conhecimento compartilhado, pelas valiosas contribuições e pelo estímulo constante ao desenvolvimento científico e profissional.

Agradeço, de maneira especial, às minhas orientadoras, professoras Liziara e Manuela, pelas orientações precisas, pela amizade, pela confiança e pelo acolhimento ao longo desta caminhada. Seu apoio foi imprescindível para a concretização deste trabalho.

Estendo meus agradecimentos aos técnicos de laboratório, em especial ao Jonas (*in memoriam*), cuja dedicação, profissionalismo e auxílio inestimáveis foram fundamentais para a realização dos experimentos. Sua memória permanecerá viva entre todos que tiveram o privilégio de conviver com ele.

À Universidade Federal da Fronteira Sul, agradeço pela infraestrutura oferecida e pelo compromisso com a formação de profissionais éticos e qualificados.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), registro meus agradecimentos pelo apoio financeiro concedido para a execução deste estudo.

Agradeço aos laboratórios da FURG, UFSM e UFRGS pelas análises realizadas nas amostras, imprescindíveis para a obtenção dos resultados apresentados.

Aos colegas e amigos, pela convivência, apoio mútuo e troca de conhecimentos ao longo desta jornada, expresso minha sincera gratidão.

À banca examinadora, agradeço pela leitura atenta, pelas sugestões valiosas e pelas contribuições que enriqueceram este trabalho.

Por fim, a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste estudo, deixo registrado o meu mais profundo agradecimento.

## RESUMO

A contaminação de corpos hídricos por glifosato, um dos herbicidas mais utilizados na agricultura, e seu principal metabólito AMPA, representa uma preocupação ambiental e de saúde pública. Neste estudo, investigou-se a remoção desses compostos por meio da adsorção, utilizando materiais naturais e resíduos industriais modificados. Foram avaliados diferentes materiais, incluindo escória, fumo do filtro manga e areia provenientes da indústria de fundição, além de zeólita clinoptilolita e carvão ativado de origem comercial. A modificação dos materiais foi realizada por imersão em soluções de diferentes reagentes como  $\text{CuSO}_4$ , SDS,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , CTAB e  $\text{ZnO}$ . O estudo comparativo dos materiais com e sem modificação foi desenvolvido analisando-se o efeito do pH da solução e modificação química dos materiais, na remoção do glifosato. O material com maior remoção foi selecionado para estudo de dosagem (0,625, 1,25, 2,5, 2,5, 5,0, 10, 25  $\text{g L}^{-1}$ ), cinética (0,17, 0,5, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 36, 54 e 72 h) e isoterma (0,25, 0,5, 1,0, 1,5, 2,5, 5,0 e 7,5  $\text{mg L}^{-1}$ ). Os estudos de adsorção foram realizados em sistema batelada, volumes de 40 mL e temperatura de 25 °C. Foram realizadas análises de transmitância por Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com microsonda de EDS, análise de BET e determinação do Potencial Zeta (PZ). Para a determinação da curva de calibração e ajuste dos modelos cinéticos e de equilíbrio utilizou-se o coeficiente de determinação ( $r^2$ ), o coeficiente de correlação ( $r$ ) e o qui-quadrado ( $\chi^2$ ). No estudo da adsorção entre diferentes materiais com e sem tratamento, o fumo do filtro manga na forma natural (sem modificação), apresentou o melhor desempenho (100% de remoção). Os experimentos demonstraram que a remoção do glifosato pelo fumo não foi influenciada pelo pH, atingindo 100% de remoção nas condições testadas (pH 4, 7 e 10), com um limite de quantificação do método analítico de 0,025  $\text{mg L}^{-1}$ . No estudo de dosagem, utilizando uma solução inicial de glifosato de 5  $\text{mg L}^{-1}$ , a remoção foi total para dosagem de fumo de 25  $\text{g L}^{-1}$  e alcançou 87,91% para a dosagem de 1,25  $\text{g L}^{-1}$ . Esta última concentração foi considerada a mais viável, equilibrando eficiência e menor consumo de material, em conformidade com os padrões de potabilidade da água. A adsorção atingiu o equilíbrio após 8 horas de contato, com capacidade máxima de 5,39  $\text{mg g}^{-1}$ . A cinética do processo seguiu o modelo de Avrami, enquanto a isoterma de adsorção foi melhor representada pelo modelo de Temkin. A quantificação do glifosato nas amostras foi determinada por LC-MS após derivatização com FMOC-Cl. Os resultados confirmam que o fumo é altamente eficiente na remoção do glifosato, eliminando mais de 95% de uma concentração inicial de 5  $\text{mg L}^{-1}$  sem

necessidade de ajuste de pH. Esses achados reforçam o potencial de materiais residuais como alternativas sustentáveis para a remoção de contaminantes, contribuindo para o aprimoramento de estratégias de tratamento de águas poluídas.

Palavras-chave: Herbicidas; Cromatografia Líquida de Alta Eficiência; Adsorção; Resíduos.

## ABSTRACT

Contamination of water bodies by glyphosate, one of the most widely used herbicides in agriculture, and its main metabolite AMPA, represents an environmental and public health concern. In this study, the removal of these compounds by adsorption was investigated using natural materials and modified industrial waste. Different materials were evaluated, including slag, bag filter smoke and sand from the foundry industry, as well as clinoptilolite zeolite and activated carbon of commercial origin. The modification of the materials was performed by immersion in solutions of different reagents such as  $\text{CuSO}_4$ , SDS,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , CTAB and ZnO. The comparative study of materials with and without modification was developed by analyzing the effect of solution pH and chemical modification of the materials on glyphosate removal. The material with the highest removal was selected for dosage (0.625, 1.25, 2.5, 2.5, 5.0, 10, 25  $\text{g L}^{-1}$ ), kinetics (0.17, 0.5, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 36, 54 and 72 h) and isotherm (0.25, 0.5, 1.0, 1.5, 2.5, 5.0 and 7.5  $\text{mg L}^{-1}$ ) studies. The adsorption studies were carried out in a batch system, volumes of 40 mL and temperature of 25 °C. Transmittance analyses were performed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) with EDS microprobe, BET analysis and determination of Zeta Potential (ZP). The determination coefficient ( $r^2$ ), correlation coefficient ( $r$ ) and chi-square ( $\chi^2$ ) were used to determine the calibration curve and adjust the kinetic and equilibrium models. In the study of adsorption between different materials with and without treatment, the bag filter smoke in its natural form (without modification) showed the best performance (100% removal). The experiments demonstrated that the removal of glyphosate by smoke was not influenced by pH, reaching 100% removal under the conditions tested (pH 4, 7 and 10), with a quantification limit of the analytical method of 0.025  $\text{mg L}^{-1}$ . In the dosage study, using an initial glyphosate solution of 5  $\text{mg L}^{-1}$ , removal was total for a smoke dosage of 25  $\text{g L}^{-1}$  and reached 87.91% for a dosage of 1.25  $\text{g L}^{-1}$ . This last concentration was considered the most viable, balancing efficiency and lower material consumption, in accordance with water potability standards. Adsorption reached equilibrium after 8 hours of contact, with a maximum capacity of 5.39  $\text{mg g}^{-1}$ . The process kinetics followed the Avrami model, while the adsorption isotherm was best represented by the Temkin model. The quantification of glyphosate in the samples was determined by LC-MS after derivatization with FMOCl. The results confirm that tobacco is highly efficient in glyphosate removal, eliminating more than 95% of an initial concentration of 5  $\text{mg L}^{-1}$  without the need for pH adjustment. These findings reinforce the potential of

residual materials as sustainable alternatives for contaminant removal, contributing to the improvement of polluted water treatment strategies.

Keywords: Herbicides; High Performance Liquid Chromatography; Adsorption; Waste.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Estrutura molecular do glifosato e AMPA.....                                 | 20 |
| Figura 2 – Constantes de ionização de (a) glifosato e (b) AMPA.....                     | 21 |
| Figura 3 – Reação de derivatização pré-coluna do glifosato e AMPA utilizando FMOC-Cl... | 23 |

## **LISTA DE TABELAS**

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Normativas legais para VMP de glifosato e AMPA em águas.....               | 19 |
| Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do glifosato e AMPA.....                      | 20 |
| Tabela 3 - Métodos analíticos para detecção de glifosato e AMPA em águas (LC-MS)..... | 24 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                                   |                                                                     |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| ABIFA                             | Associação Brasileira de Fundição                                   |
| ABNT                              | Associação Brasileira de Normas Técnicas                            |
| ACN                               | Acetonitrila                                                        |
| AgNO <sub>3</sub>                 | Nitrato de prata                                                    |
| AMPA                              | Ácido aminometilfosfônico                                           |
| ANVISA                            | Agência Nacional de Vigilância Sanitária                            |
| BET                               | Brunauer-Emmett-Teller                                              |
| CETESB                            | Companhia Ambiental do Estado de São Paulo                          |
| CNBF                              | 4-cloro-3,5- dinitrobenzotrifluoreto                                |
| CONAMA                            | Conselho Nacional do Meio Ambiente                                  |
| CTAB                              | Brometo de CetiTrimetilAmônio                                       |
| CuSO <sub>4</sub>                 | Sulfato de cobre                                                    |
| EDS                               | Espectrômetro de energia dispersiva de raios-X                      |
| ESI                               | Ionização por eletro nebulização                                    |
| Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Nitrato de ferro III                                                |
| FMOC-CH                           | 9-fluorenilmetanol                                                  |
| FMOC-Cl                           | Éster cloroformato de 9-fluorenilmetil                              |
| FTIR                              | Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier         |
| GC                                | Cromatografia Gasosa                                                |
| HCl                               | Ácido clorídrico                                                    |
| HILIC                             | Cromatografia de Interação Hidrofílica                              |
| HPLC-MS                           | Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - Espectrometria de massas |
| IARC                              | Agência Internacional de Pesquisa em Câncer                         |
| m/z                               | Massa/carga                                                         |
| MEV                               | Microscopia Eletrônica de Varredura                                 |
| MOBD-F                            | Fluoreto de 4-metoxibenzenossulfonil                                |
| MOFS                              | Estruturas Metal Orgânicas                                          |
| MonoL2SS                          | Monocamada em dois tipos de sítios de superfície ativa              |
| MultiL2SS                         | Multicamadas em dois tipos de sítios de superfície ativa            |

|          |                                             |
|----------|---------------------------------------------|
| NaOH     | Hidróxido de sódio                          |
| OMS      | Organização Mundial de Saúde                |
| OPA-MERC | o-ftalaldeído-mercaptoetanol                |
| PANI     | Polianilina                                 |
| POAs     | Processos Oxidativos Avançados              |
| pH       | Potencial Hidrogeniônico                    |
| PSABC    | Carvão Ativado Esférico Baseado em Polímero |
| PZ       | Potencial Zeta                              |
| SES      | Secretária Estadual de Saúde                |
| SDS      | Dodecil Sulfato de Sódio                    |
| UFFS     | Universidade Federal da Fronteira Sul       |
| UV       | Ultravioleta                                |
| VMP      | Valor Máximo Permitido                      |
| ZnO      | Óxido de zinco                              |

## SUMÁRIO

|          |                                                                                          |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                                                  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO DE LITERATURA .....</b>                                                       | <b>3</b>  |
| 2.1      | RESÍDUOS DE FUNDIÇÃO .....                                                               | 3         |
| 2.2      | AGROTÓXICOS E SEUS EFEITOS NA SAÚDE HUMANA E MEIO<br>AMBIENTE .....                      | 4         |
| 2.3      | PADRÕES DE LANÇAMENTO E DE POTABILIDADE DOS AGROTÓXICOS<br>.....                         | 5         |
| 2.4      | PROPRIEDADES DO GLIFOSATO E AMPA .....                                                   | 6         |
| 2.5      | ANÁLISE DE GLIFOSATO E AMPA UTILIZANDO CROMATOGRAFIA<br>LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA ..... | 9         |
| 2.6      | TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA EM ÁGUAS .....                                | 13        |
| 2.7      | ADSORÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA .....                                                       | 14        |
| <b>3</b> | <b>RESULTADOS.....</b>                                                                   | <b>17</b> |
| 3.1      | ARTIGO CIENTÍFICO.....                                                                   | 17        |
| <b>4</b> | <b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>                                                        | <b>68</b> |
| <b>5</b> | <b>REFERÊNCIAS .....</b>                                                                 | <b>69</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A poluição das águas, caracterizada pela presença de diversos contaminantes e pelos consequentes danos à saúde e ao ecossistema, é uma realidade que afeta diversas regiões no mundo. Entre os contaminantes mais preocupantes estão os agrotóxicos, amplamente utilizados na agricultura e frequentemente detectados em corpos hídricos (Ahmad *et al.*, 2024; Basso *et al.*, 2021; Lewis *et al.*, 2016; Raj *et al.*, 2023; Sharma *et al.*, 2019).

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 identificados em ambientes aquáticos (Andrunik; Skalny; Bajda, 2023; Fernandes Neto; Sarcinelli, 2009; Kumar *et al.*, 2023).

Dentre os diversos tipos de agrotóxicos, o glifosato se destaca como o herbicida mais comercializado no mundo, sendo registrado em mais de 160 países (De Amarante Junior *et al.*, 2002). No Brasil, apenas em 2023, foram comercializadas 253.301,95 toneladas dessa substância, aplicada em culturas como soja, milho, algodão, laranja e eucalipto, além de ser amplamente utilizado em rodovias e jardins públicos (Coelho; Reis, 2021; IBAMA, 2023). Seu uso é polêmico em todo o mundo e, no Brasil, foi recentemente reavaliado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2021).

Evidências sugerem que o glifosato pode persistir no solo e na água por longos períodos, devido à sua mobilidade na matriz ambiental. A persistência refere-se ao tempo necessário para que 75% a 100% da substância se decomponha, podendo variar de algumas semanas a até 30 anos (Andrunik; Skalny; Bajda, 2023). O principal produto de biodegradação do glifosato é o ácido aminometilfosfônico (AMPA). Ambos os compostos são tóxicos para o meio ambiente e para a saúde humana, com diversos relatos na literatura associando-os à perda de biodiversidade, contaminação de organismos não-alvo e, na saúde humana, a problemas como câncer, infertilidade, danos ao DNA e distúrbios neurológicos (Goulson *et al.*, 2015; Myers *et al.*, 2016).

A presença do glifosato e do AMPA em mananciais utilizados para abastecimento público tem motivado pesquisas sobre estratégias eficazes de remoção desses compostos (Nunes *et al.*, 2024; Pires *et al.*, 2023). Entre as tecnologias químicas, físicas ou biológicas empregadas, destacam-se os Processos Oxidativos Avançados (POAs), biorremediação,

coagulação e floculação, separação por membranas e adsorção (Biswas; Goel, 2022; Cao *et al.*, 2019; Carneiro *et al.*, 2015; De Gisi *et al.*, 2016).

A adsorção tem sido amplamente estudada como um dos métodos mais promissores para a remoção de glifosato e AMPA da água, sendo investigadas diferentes técnicas e materiais adsorventes para melhorar a eficiência do processo (Dissanayake Herath; Poh; Ng, 2019; Doyle; Garvey; Fowley, 2023; Hu; Zhao; Sorohan, 2011; Marin *et al.*, 2019; Milojević-Rakić *et al.*, 2013; Páez; Ochoa-Muñoz; Rodriguez-Páez, 2019; Sophiphun *et al.*, 2022; Trinh; Schäfer, 2023; Yamaguchi; Rubio; Bergamasco, 2019; Zavareh; Farrokhzad; Darvishi, 2018).

Diversos métodos analíticos, como cromatografia gasosa (GC) e eletroforese capilar, são utilizados para detectar glifosato e AMPA. No entanto, a Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas (LC-MS) é a técnica mais sensível e seletiva para esse tipo de análise. Essa abordagem permite a identificação e quantificação precisa dos compostos em matrizes ambientais complexas, combinando separação cromatográfica e detecção por espectrometria de massas, geralmente operando no modo de ionização por eletro nebulização (ESI). A derivatização prévia pode ser empregada para aumentar a resposta analítica e minimizar interferências da matriz, garantindo maior confiabilidade nos resultados (Da Silva; Collins, 2011; Hanke; Singer; Hollender, 2008; Ibáñez *et al.*, 2006; Martin *et al.*, 2023; Martin-Reina *et al.*, 2021; Sanchís *et al.*, 2012).

Dessa forma, este trabalho teve como objetivo avaliar a adsorção do glifosato e do AMPA utilizando materiais adsorventes residuais e comerciais, além de realizar a análise dos compostos por LC-MS.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Esta revisão aborda a problemática dos resíduos de fundição, os efeitos do glifosato e AMPA na saúde e no meio ambiente, os padrões regulatórios, suas propriedades, métodos analíticos por LC-MS e tecnologias de remoção, com foco na adsorção utilizando materiais comerciais e resíduos de fundição.

### 2.1 RESÍDUOS DE FUNDIÇÃO

A indústria de fundição desempenha um papel fundamental na economia e na produção industrial, viabilizando a fabricação de peças metálicas utilizadas em setores como automotivo, aeroespacial, construção civil e maquinário pesado (García *et al.*, 2024). O processo consiste na fusão de metais e sua distribuição em moldes para obtenção do formato desejado (Machado *et al.*, 2023). Segundo a Associação Brasileira de Fundição (ABIFA), em 2018, a produção mundial de fundidos alcançou 112,7 milhões de toneladas, com 11 países respondendo por 90% desse total. No Brasil, em 2024, a indústria de fundição registrou um crescimento de 3,4% em relação ao ano anterior, atingindo 2,79 milhões de toneladas (ABIFA, 2024).

Apesar de sua relevância econômica, a fundição está associada a desafios ambientais significativos, como a emissão de gases nocivos e a geração de resíduos sólidos. Entre os principais resíduos estão as escórias formadas durante a fusão do metal com aditivos, as areias descartadas dos moldes utilizados no processo, e os fumos, compostos por partículas finas geradas na produção das peças e captadas por filtros de manga (Pereira *et al.*, 2025). No Brasil, a gestão desses resíduos é regulada por normas como a ABNT NBR 10004, que classifica os resíduos sólidos quanto à periculosidade, orientando seu descarte ou reaproveitamento (ABNT, 2004). Dessa forma, estratégias para reciclagem e reutilização são fundamentais para mitigar os impactos ambientais da indústria de fundição, promovendo a economia circular e reduzindo a necessidade de disposição em aterros sanitários.

Atualmente, a taxa de reciclagem desses resíduos é muito baixa, inferior a 30%, com a maioria indo para aterros sanitários (Wang *et al.*, 2023). Diante desse cenário, a utilização desses resíduos pode ser aliada ao processo de adsorção, removendo poluentes como agrotóxicos e minimizando o descarte de materiais no meio ambiente.

## 2.2 AGROTÓXICOS E SEUS EFEITOS NA SAÚDE HUMANA E MEIO AMBIENTE

Os agrotóxicos são produtos químicos utilizados para controlar doenças e ervas daninhas que podem prejudicar a produção de cultivos agrícolas (Kumar *et al.*, 2023). Embora os agrotóxicos sejam benéficamente e amplamente utilizados pela população para combater a perda das culturas agrícolas e manter jardins urbanos, em curto e longo prazo acabam gerando impactos negativos adversos à saúde humana e ao meio ambiente (Issaka *et al.*, 2023; Lucci *et al.*, 2022; Raj *et al.*, 2023).

O glifosato (N-(phosphonomethyl)glycine) pertence a uma classe de herbicidas aniônicos, altamente eficazes e não seletivos usados para matar plantas perenes, videiras e gramíneas, tendo seu uso autorizado em diversas culturas (Lewis *et al.*, 2016). O uso do referido herbicida e seu metabólito o Ácido Aminometilfosfônico (AMPA) resultam na presença de resíduos no ar, água, plantações e tecidos de animais (CETESB, 2022).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) o glifosato está classificado como categoria IV, sendo pouco tóxico (faixa azul) (ANVISA, 2023). Entretanto, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica-o como provável cancerígeno humano (grupo 2A) (IARC, 2023).

A molécula de glifosato pode acarretar lesões oculares graves, pode ser tóxica para a bexiga e o fígado e ocasionar problemas endócrinos, sua dose letal para mamíferos (DL50) oral é  $> 2000 \text{ mg kg}^{-1}$ , por via derme é de  $2000 \text{ mg kg}^{-1}$  e inalação (LC50)  $> 5,0 \text{ mg L}^{-1}$  (Lewis *et al.*, 2016).

Além disso, estudos sobre este composto apresentaram efeitos como genotoxicidade, citotoxicidade e neurotoxicidade, relação e danos entre a exposição ao glifosato em alguns tipos de câncer em linhagens celulares humanas e de camundongos, sendo a maior relação com o linfoma não-Hodking (De Almeida; Pletschke; Frost, 2018; Gastiazoro *et al.*, 2020; González-Moscoso *et al.*, 2023; Luna *et al.*, 2021; Sritana *et al.*, 2018). Destaca-se também que os metabólitos e impurezas causam danos ligeiramente mais fortes do que o glifosato em eritrócitos humanos (Kwiatkowska; Huras; Bukowska, 2014).

Outro estudo relata que a exposição do glifosato pode levar ao estresse oxidativo, danos ao DNA e carcinogênese, e o AMPA pode causar morte aguda, genotoxicidade e deformidades, associações entre exposição crônica ao glifosato e diversas condições de saúde, como doença renal crônica, autismo, infertilidade, parkinsonismo, distúrbios hepáticos, cardiometabólicos, menor duração da gestação e câncer de mama (Wei *et al.*, 2024).

Os agrotóxicos no meio ambiente, geram contaminação do solo, poluição das fontes de água, permanecem nas cadeias alimentares e desempenham um papel significativo na perturbação do equilíbrio e na degradação do ecossistema (Basso *et al.*, 2021). Segundo Malla *et al.* (2022), o glifosato nas plantas acarreta em transtorno na via do chiquimato, reduz a condutividade estomática e a troca de carbono, diminuindo a assimilação de CO<sub>2</sub>, reduz os níveis de ácido 3-fosfoglicérico e ribulose-1,5-bifosfato. No sistema aquático causam impactos deletérios na biota de água doce, como bactérias, algas, peixes e anfíbios devido à solubilidade em água, tempo de meia-vida e uso extensivo (Ma *et al.*, 2019; Ogunbiyi *et al.*, 2023). O AMPA é comparável em toxicidade ao glifosato, mas tende a ser mais persistente no meio ambiente (Wei *et al.*, 2024).

Com a constante introdução desses produtos químicos no ambiente, é inevitável que eles cheguem às fontes de água usadas para o consumo humano. Por isso, é fundamental avaliar os Valores Máximos Permitidos (VMP), definidos pelos órgãos responsáveis, para proteger tanto a saúde das pessoas quanto o meio ambiente.

### 2.3 PADRÕES DE LANÇAMENTO E DE POTABILIDADE DOS AGROTÓXICOS

Legislações são essenciais para o controle de agrotóxicos devido aos efeitos negativos que podem causar. No Brasil, a "Lei dos Agrotóxicos" foi criada em 1989 para esses produtos regulares, que antes não eram utilizados como agrotóxicos. É crucial ter leis que estabeleçam limites máximos para o uso de substâncias perigosas ou até mesmo sua erradicação (Garcia *et al.*, 2005). 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 (mg L <sup>-1</sup> )   |                      |
|---------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------|
|                                 | Classe Especial                                                                            | 0                           |                      |
| Resolução CONAMA<br>Nº 357/2005 | Classifica as águas<br>superficiais de acordo<br>com sua qualidade e<br>finalidade         | Classe 1                    | 0,065                |
|                                 |                                                                                            | Classe 2                    | 0,065                |
|                                 |                                                                                            | Classe 3                    | 0,28                 |
|                                 |                                                                                            | Classe 4                    | Não tem              |
|                                 | Consumo humano                                                                             | 0,5                         |                      |
| Resolução CONAMA<br>Nº 396/2008 | Classificação e diretrizes<br>ambientais para o<br>enquadramento das<br>águas subterrâneas | Dessedentação de<br>animais | 0,28                 |
|                                 |                                                                                            | Irrigação                   | 0,00013 a<br>0,00004 |
|                                 |                                                                                            | Recreação                   | 0,2                  |
| Portaria Nº 888/2021            | Estabelece os<br>procedimentos de<br>controle e vigilância da<br>qualidade da água         | Consumo humano              | 0,5                  |
| Portaria Nº 320/2014            | Estabelece parâmetros<br>adicionais de<br>agrotóxicos no RS                                | Consumo humano              | Não tem              |

Fonte: Elaborado pela autora (2024) com base em: BRASIL, 2005; BRASIL, 2008; BRASIL, 2021; RIO GRANDE DO SUL, 2014

Em legislações internacionais, os VMP para glifosato + AMPA variam e exceto para o Canadá, situam-se acima da concentração máxima para potabilidade no Brasil, que é de 0,5 mg L<sup>-1</sup>. Nos Estados Unidos, o valor é de 0,7 mg L<sup>-1</sup> (USEPA, 2009), na Austrália é de 1 mg L<sup>-1</sup> (AUSTRALIA, 2011), no Canadá é de 0,28 mg L<sup>-1</sup> (CANADA, 2017), e na Organização Mundial de Saúde estabelece o valor de 0,9 mg L<sup>-1</sup> (OMS, 2017).

## 2.4 PROPRIEDADES DO GLIFOSATO E AMPA

O estudo das propriedades físico-químicas desses compostos, como fórmula molecular, massa molecular, solubilidade em água, solubilidade em solventes orgânicos, ponto de fusão, densidade e constante de dissociação, é crucial para compreender seu comportamento em

diferentes ambientes. Essas características influenciam diretamente sua mobilidade, persistência e interação com materiais adsorventes, sendo fundamentais para o desenvolvimento de métodos eficazes de remoção desses compostos em processos de purificação da água. Enquanto o glifosato apresenta maior massa molecular em comparação ao AMPA, este último se destaca por sua maior solubilidade aquosa, o que pode influenciar na persistência e mobilidade em ambientes aquáticos. Tanto o glifosato como seu metabólito possuem estado físico a temperatura ambiente, sólido em pó de cristais brancos. Algumas das propriedades do glifosato e AMPA são descritas na Tabela 2.

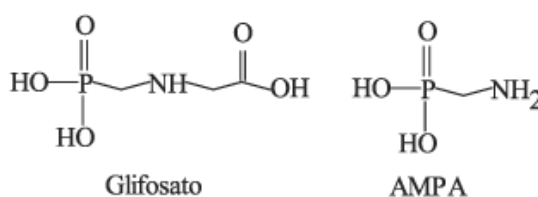
Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do glifosato e AMPA

| PROPRIEDADES                                                      | GLIFOSATO                                                   | AMPA                              |
|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| Fórmula molecular                                                 | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> NO <sub>5</sub> P             | CH <sub>6</sub> NO <sub>3</sub> P |
| Massa molecular                                                   | 169,1                                                       | 111,04                            |
| Solubilidade em água a 20 °C (mg L <sup>-1</sup> )                | 100000                                                      | 1466561                           |
| Solubilidade em solventes orgânicos a 20 °C (mg L <sup>-1</sup> ) | 0,6 (acetona, xilenos e acetato de etila)<br>10,0 (metanol) | -                                 |
| Ponto de fusão (°C)                                               | 189,5                                                       | -                                 |
| Ponto de ebulição (°C)                                            | Decompõe-se antes de vaporizar                              | -                                 |
| Densidade (g mL <sup>-1</sup> )                                   | 1,71                                                        | 1,64                              |
| Estado físico                                                     | Pó de cristais brancos                                      | Pó de cristais brancos            |

Fonte: Adaptado de Lewis *et al.*, (2016)

Segundo Lewis *et al.*, (2016) o glifosato é pertencente ao grupo dos organofosforados. A Figura 1 apresenta a fórmula molecular do glifosato e de seu metabólito AMPA.

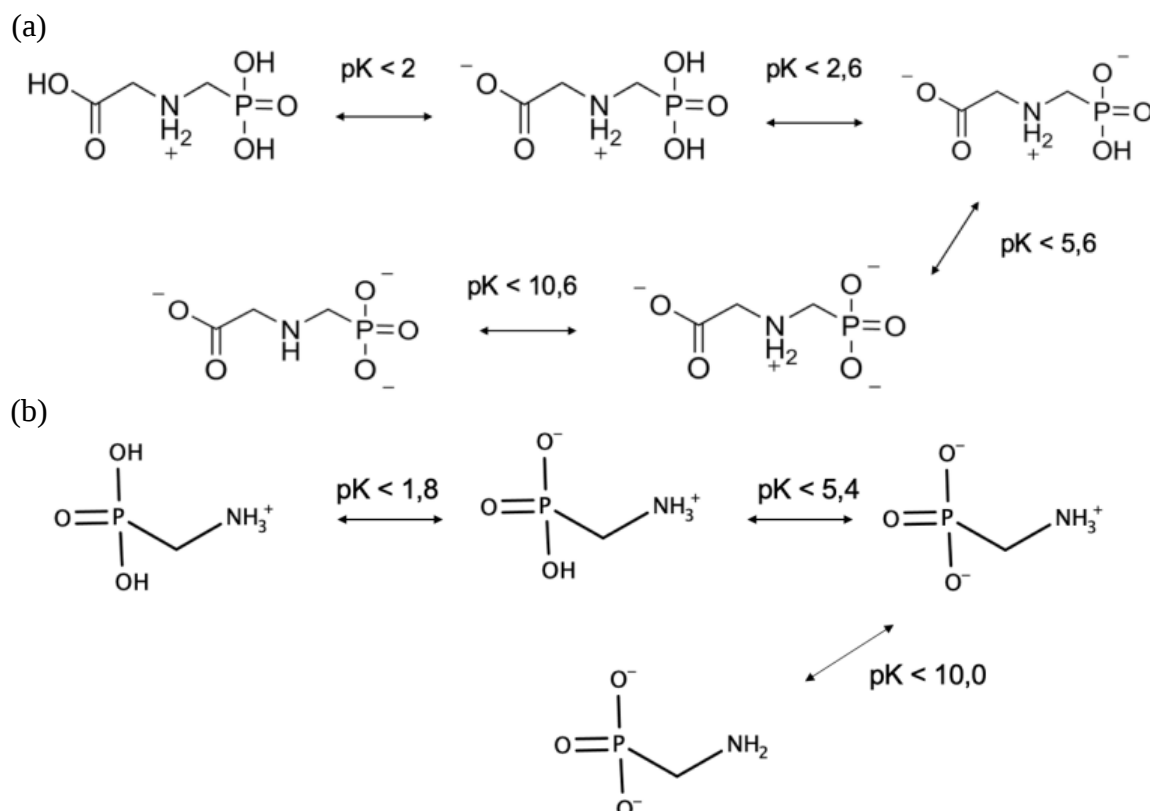
Figura 1 – Estrutura molecular do glifosato e AMPA



Fonte: Toni; De Santana; Zaia, (2006)

Tanto o glifosato quanto seu metabólito AMPA são substâncias anfóteras, ou seja, capaz de doar e receber prótons, são altamente polares, hidrofílicos e possuem vários valores de constante de ionização - pKa (Correia *et al.*, 2015). Na Figura 2 tem-se as constantes de ionização do glifosato e do AMPA.

Figura 2 – Constantes de ionização de (a) glifosato e (b) AMPA



Fonte: Pastore Gimenez, (2019)

Conforme a Figura 2 verifica-se que em pH menor que 2 (glifosato) e menor que 1,8 (AMPA) os compostos apresentam carga positiva, ou seja, protonação do grupo amino. Em pH entre 2,6 e 5,6 (glifosato) e entre 1,8 e 5,4 (AMPA) ocorre a desprotonação no grupo fosfônico e protonação no grupo amino, apresentando carga neutra. Entre pH 5,6 e 10,6 (glifosato) há uma desprotonação do grupo ácido carboxílico, protonação do grupo amino e desprotonação do grupo fosfônico, enquanto que em pH entre 5,4 e 10,0 (AMPA) ocorrem duas desprotonações do grupo fosfônico, e protonação do grupo amino. Em pH superior a 10,6 a molécula de glifosato encontra-se totalmente desprotonada, na forma tri aniônica, e a molécula do AMPA (pH superior a 10,0) apresenta duas desprotonações no grupo fosfônico (Coutinho; Mazo, 2005).

## 2.5 ANÁLISE DE GLIFOSATO E AMPA UTILIZANDO CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) é uma técnica que separa substâncias em uma amostra líquida com base na interação entre uma fase estacionária (matriz sólida ou líquida empacotada em uma coluna cromatográfica) e uma fase móvel (soluções líquidas). A amostra é geralmente injetada por uma seringa automática e passa pela coluna cromatográfica, onde os analitos interagem simultaneamente com a fase estacionária e a fase móvel. A separação ocorre devido às diferentes afinidades dos compostos por essas fases, fazendo com que migrem pela coluna em velocidades distintas. À medida que os analitos são eluídos, eles passam por um detector que gera um cromatograma (uma representação gráfica do tempo de retenção em função da intensidade do sinal) permitindo a identificação e quantificação das substâncias presentes na amostra (Amorim, 2019; Da Silva; Collins, 2011).

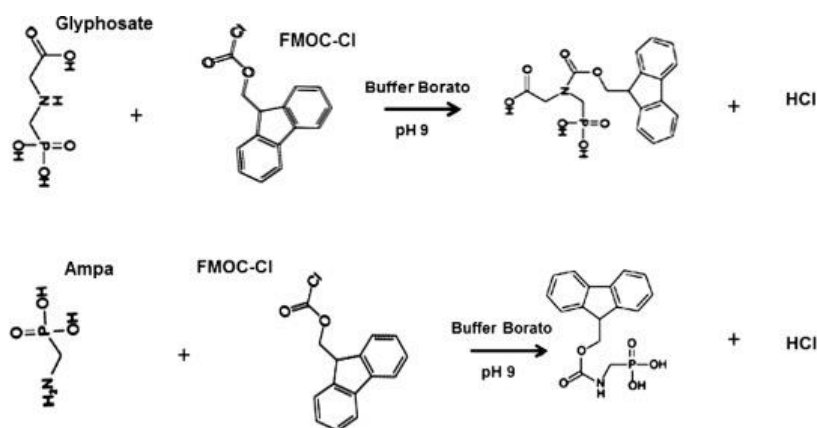
A análise do glifosato e AMPA na água é complexa, dada sua presença em baixas concentrações, necessitando de métodos e equipamentos de alta sensibilidade (Pires *et al.*, 2023). Além disso, a falta de grupos cromóforos ou fluoróforos nessas moléculas, a alta solubilidade em água e insolubilidade em solventes orgânicos (Tabela 2), dificulta a sua medição por detectores convencionais (Ibáñez *et al.*, 2006).

Na prática, o glifosato e o AMPA existem predominantemente como íons ou zwitterions, independentemente do pH, o que dificulta sua detecção direta. Ainda assim, a Cromatografia Líquida tem sido amplamente empregada na literatura devido à sua alta sensibilidade e robustez (Ramirez; Bellmund; Gardinali, 2014). No entanto, como essas moléculas não possuem grupos cromóforos adequados, foi necessário o desenvolvimento de metodologias de derivatização, não apenas para viabilizar a detecção por técnicas como a espectrofotometria no ultravioleta (UV) ou fluorescência, mas também para modificar características físico-químicas que influenciam diretamente na separação cromatográfica, como polaridade e retenção. Assim, a derivatização impacta tanto a escolha do detector quanto a seleção da coluna cromatográfica e as condições de eluição (Olivo *et al.*, 2015; Ramirez; Bellmund; Gardinali, 2014).

A derivatização do glifosato é um processo químico no qual o glifosato, uma molécula polar e pouco reativa, é modificada através da introdução de grupos químicos ou derivados, pré ou pós-coluna, para melhorar a seletividade e a sensibilidade analítica (Figura 3). O agente de derivatização comumente utilizado é o éster cloroformato de 9-fluorenilmetil (FMOC-Cl),

outros são descritos na literatura como o o-ftalaldeído-mercaptoetanol (OPA-MERC), 4-cloro-3,5- dinitrobenzotrifluoreto (CNBF) e fluoreto de 4-metoxibenzenossulfonil (MOBD-F) (Campanale *et al.*, 2022; Pires *et al.*, 2023).

Figura 3 – Reação de derivatização pré-coluna do glifosato e AMPA utilizando FMOC-Cl



Fonte: Campanale *et al.*, (2022)

Conforme a Figura 3 o FMOC-Cl age nas moléculas do glifosato e do AMPA substituindo os grupos amino pelos grupos FMOC, modificando a polaridade da molécula e tornando-a mais completa para técnicas analíticas específicas.

Para compostos derivatizados, os detectores de fluorescência são mais usados, mas têm limites de detecção mais altos. A espectrometria de massas é amplamente empregada para análise com base nas relações massa-carga ( $m/z$ ), geralmente usando ionização por eletro nebulização positiva ou negativa (ESI) para ionizar analitos polares (Wei *et al.*, 2024).

Alguns trabalhos encontrados na literatura estão descritos na Tabela 3 trazendo colunas alternativas com mecanismo de separação apropriado, como a fase reversa (C18), cromatografia de interação hidrofílica (HILIC) e coluna de amino ( $\text{NH}_2$ ) com detecção utilizando espectrometria de massas (Yusà *et al.*, 2021).

Tabela 3 - Métodos analíticos para detecção de glifosato e AMPA em águas (LC-MS)

| Analitos                      | Coluna                                | Volume de injeção (µL) | Fase móvel                                  | Gradiente                                                                                                                                                       | Vazão (mL min <sup>-1</sup> ) | Derivatização | Tempo de análise (min) | Limite de detecção (mg L <sup>-1</sup> ) | Referência                     |
|-------------------------------|---------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------|------------------------|------------------------------------------|--------------------------------|
| Glifosato e AMPA              | NH <sub>2</sub> (3 µm x 50 x 2 mm)    | 5                      | A: Bicarbonato de amônio<br>B: Acetonitrila | 0 min - 80 % B<br>5 min - 10 % B<br>5,1 min - 80 % B<br>8 min - 80 % B                                                                                          | 0,4                           | Não           | 8                      | -                                        | (Trass; Misa; Turner, [s. d.]) |
| Glifosato, AMPA e glufosinato | NH <sub>2</sub> (5 µm x 15 cm x 2 mm) | 15                     | A: Água<br>B: Carbonato de amônio           | 0,5 min - 100 % A<br>0,1 min - 100 % B<br>6,4 min - 100 % B<br>0,1 min - 100 % A<br>3 min - 100 % A                                                             | 0,3                           | Não           | 10,1                   | -                                        | (Sigma Aldrich, [s. d.])       |
| Glifosato, AMPA e glufosinato | C18 (3 µm x 100 mm x 2,1 mm)          | 20                     | A: Acetato de amônio<br>B: Acetonitrila     | Isocrático 0 a 2 min - 90 % A; 10 % B<br>Linear 3 min - 10 a 25 % B<br>Linear 3 min - 25 a 50 % B<br>Linear 1 min - 10 % B<br>Isocrático 3 min - 90 % A; 10 % B | 0,4                           | FMOC-Cl       | 12                     | 0,00004                                  | (Martin <i>et al.</i> , 2023)  |
| Glifosato, AMPA e glufosinato | C18 (5 µm 50 mm x 2 mm)               | 50                     | A: Água<br>B: Acetonitrila                  | 0 min - 10 %<br>5 min - 10 %<br>5,1 min - 90 %<br>9 min - 90 %<br>9,1 min - 10 %<br>14 min - 10 %                                                               | -                             | FMOC-Cl       | 20                     | 0,000005                                 | (Ibáñez <i>et al.</i> , 2005)  |

|                               |                                                      |     |                            |                                                                                                                                                 |      |         |    |          |                                  |
|-------------------------------|------------------------------------------------------|-----|----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|---------|----|----------|----------------------------------|
| Glifosato, AMPA e glufosinato | <b>C18</b> (3,5 $\mu\text{m}$ , 30 mm $\times$ 2 mm) | 20  | A: Água<br>B: Metanol      | Linear 0 a 3 min - 10 a 25 %<br>B Isocrático 3 a 6 min - 75 %<br>A 25 % B<br>Linear 6 a 15 min - 25 a 90 %<br>B Isocrático 15 a 17 min - 90 % B | 0,2  | FMOC-Cl | 25 | 0,000002 | (Hanke; Singer; Hollender, 2008) |
| Glifosato e AMPA              | <b>C18</b> (3 $\mu\text{m}$ x 75 mm $\times$ 4,6 mm) | -   | A: Água<br>B: Metanol      | -                                                                                                                                               | 0,5  | FMOC-Cl | -  | 0,0006   | (Ronco <i>et al.</i> , 2016)     |
| Glifosato e AMPA              | <b>C18</b> (3 $\mu\text{m}$ x 75 mm $\times$ 4,6 mm) | -   | A: Água<br>B: Metanol      | 0,5 min - 20 % B<br>Isocrático 2,5 a 4 min - 80 % B<br>1 min - 95 % B                                                                           | 0,4  | FMOC-Cl | 5  | 0,0005   | (Bonansea <i>et al.</i> , 2017)  |
| Glifosato e AMPA              | <b>C18</b> (3 $\mu\text{m}$ x 30 $\times$ 2,0 mm)    | -   | A: Água<br>B: Metanol      | 1 min - 0 % B<br>8 min - 100 % B<br>2 min - 100 % B<br>7 min - 0 % B                                                                            | 0,35 | FMOC-Cl | 18 | < 0,0001 | (Mercurio <i>et al.</i> , 2014)  |
| Glifosato e AMPA              | <b>HILIC</b> (5 $\mu\text{m}$ x 2,1 x 150 mm)        | 100 | A: Água<br>B: Acetonitrila | -                                                                                                                                               | 0,6  | FMOC-Cl | -  | 0,00001  | (Trinh; Schäfer, 2023)           |

Fonte: Elaborado pela autora (2024)

## 2.6 TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA EM ÁGUAS

A remoção do glifosato e AMPA em águas tem sido estudada por diversos autores. Tecnologias como Processos Oxidativos Avançados (POAs), processos biológicos, processos de membranas e filtração, processos de coagulação e floculação e adsorção aparecem comumente na literatura (Kimbi Yaah *et al.*, 2024).

Os POAs são métodos eficientes para a remoção de contaminantes orgânicos, incluindo glifosato e AMPA, de águas residuais. Esses processos, como fotocatalise, Fenton, foto-Fenton, ozonização, ultrassonicação e métodos eletroquímicos, baseiam-se na geração de espécies altamente reativas, como radicais hidroxila, sulfato e superóxido, que promovem a degradação dos poluentes. A fotocatalise, por exemplo, utiliza semicondutores irradiados com luz para excitar elétrons, criando espécies oxidativas que atuam na degradação do glifosato. O desenvolvimento de nanofotocatalisadores e materiais ativáveis por luz solar tem sido um foco recente para tornar esse processo mais eficiente. Já a técnica de Fenton, amplamente utilizada devido à sua simplicidade operacional, envolve a reação entre peróxido de hidrogênio e íons ferrosos para gerar radicais hidroxila, embora gere resíduos de ferro que podem exigir tratamento adicional. A ozonização, por sua vez, atua diretamente na quebra das moléculas do glifosato por meio da ação do ozônio. Apesar da alta eficiência dos POAs na degradação do glifosato, desafios como o custo operacional e a necessidade de equipamentos especializados ainda limitam sua aplicação em larga escala (Silerio-Vázquez *et al.*, 2024; SILVA *et al.*, 2020).

Os tratamentos biológicos, utilizam microrganismos para degradar o glifosato e o AMPA por meio de processos como oxidação, redução e hidrólise. Apesar do uso de bactérias, fungos e algas oferecem uma abordagem sustentável e econômica, sua eficácia é limitada por fatores ambientais e pela necessidade de condições controladas, como pH, temperatura, tempo de incubação e concentração do contaminante (BRASIL, 2010; Hernández-Alomia; Ballesteros; Castillejo, 2022; Wang *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2024).

A coagulação e floculação são métodos eficazes para a remoção de micropoluentes da água, convertendo-os em complexos insolúveis que podem ser separados por sedimentação ou flotação. A eletrocoagulação também tem se mostrado promissora, pois os eletrodos de Fe e Al geram flocos de maior densidade, aumentando a eficiência do processo. No entanto, essas técnicas apresentam desafios, como a geração

de grandes volumes de lodo que exigem descarte adequado, dependência do pH e da dureza da água, custos operacionais elevados devido ao uso de reagentes, além de eficiência variável conforme a concentração do poluente e os parâmetros do processo (Biswas; Goel, 2022; Danial *et al.*, 2015; Liu; Zhou, 2022; Liu *et al.*, 2012).

As técnicas de separação por membrana, como osmose reversa e nanofiltração, destacam-se pela remoção eficiente de contaminantes dissolvidos. Essas tecnologias funcionam por meio da retenção seletiva de contaminantes nos microporos das membranas, sendo frequentemente utilizadas em esquemas de tratamento em dois estágios, como biorreator de membrana seguido de osmose reversa. Entretanto, desafios como a incrustação das membranas, a presença de matéria orgânica natural, decomposição de subprodutos como AMPA, sais de cálcio e ácidos húmicos, e também, o descarte do concentrado gerado limitam a viabilidade dessas tecnologias (Coelho; Reis, 2021; Trinh; Schäfer, 2023; Yuan *et al.*, 2018).

A adsorção é uma tecnologia amplamente estudada para remoção de contaminantes devido à sua simplicidade operacional, baixo custo e ampla variedade de adsorventes, que podem ser sintéticos, comerciais ou obtidos de resíduos. No caso do glifosato e do AMPA, a adsorção se destaca por sua eficiência e por não gerar metabólitos mais tóxicos, ao contrário de outras técnicas de degradação (Shikha; Pattanayek, 2022). Diversos materiais são investigados na literatura, incluindo biocarvão, carvão ativado, quitosana, argilas, óxidos de ferro, estruturas metal-orgânicas (MOFs), resíduos industriais, zeólitas e hidróxidos duplos lamelares (Shivankar; Singh; Krishnamurty, 2023; Ueda Yamaguchi; Bergamasco; Hamoudi, 2016).

## 2.7 ADSORÇÃO DE GLIFOSATO E AMPA

A adsorção é a capacidade de sólidos porosos concentrarem substâncias de fluidos em sua superfície, permitindo a separação de seus componentes. A superfície sólida, conhecida como adsorvente, retém os elementos (adsorvatos). Por se aderirem a superfícies externas dos adsorventes, quanto maior a superfície por unidade de massa sólida, mais eficaz é o processo de adsorção (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, o tamanho de poro, a temperatura e a concentração inicial da

substância. A afinidade entre o solvente e o adsorvente é determinada pela natureza físico-química. A temperatura pode afetar a solubilidade e os potenciais químicos do adsorvato, enquanto o pH influencia a carga superficial do adsorvente e a ionização/especificação do adsorvato. Com o aumento da concentração da substância, ocorre um aumento na adsorção de contaminantes (Bakhtiary; Shirvani; Shariatmadari, 2013; Kamaraj *et al.*, 2014).

Uma pesquisa realizou a adsorção do glifosato comparando a utilização de zeólitas NaY com e sem carregamento com partículas de ferro. No processo aplicado, a concentração inicial do glifosato foi de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  (0,05 g de adsorvente em 20 mL da solução), em pH 4, com equilíbrio atingido em 180 minutos. Os autores verificaram que a adsorção de glifosato aumentou conforme aumentava o teor de Fe na zeólita NaY, sendo adsorvido em múltiplas camadas da superfície da zeólita. O modelo de isoterma de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados, com valores de capacidade de adsorção de 0,7494, 0,2177, 0,0956  $\text{mg g}^{-1}$  para as concentrações de Fe em NaY correspondentes a 7,66, 5,11 e 1,75%, respectivamente (Sophiphun *et al.*, 2022) para NaY pura (Sophiphun *et al.*, 2022).

Dissanayake Herath; Poh; Ng (2019) compararam a remoção de glifosato de solução aquosa com carvão ativado e biocarvão utilizando os ajustes de modelos de isotermas, onde a isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou aos dados. Verificou-se que a maior eficácia de remoção de glifosato foi obtida com o pH operacional 8,0, concentração inicial de glifosato  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ , temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , dose de adsorvente de  $11,4 \text{ g L}^{-1}$ , e tempo de contato de 1,7 h para o carvão ativado e pH 5,0,  $0,7 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $12,3 \text{ g L}^{-1}$ , 1,9 h para biocarvão. A máxima capacidade e eficiência de remoção foram  $0,0173 \text{ mg g}^{-1}$  e 98,45% para carvão ativado e  $0,0569 \text{ mg g}^{-1}$  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  $0,001 \text{ mg L}^{-1}$  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 para atender à concentração estabelecida pela diretiva europeia de  $0,0001 \text{ mg L}^{-1}$ . No entanto, para o AMPA, não foi possível atingir

o nível de remoção exigido. Esses resultados ressaltam a importância do pH e da temperatura como variáveis-chave no processo de adsorção do glifosato e AMPA.

Milojević-Rakić e colaboradores (2013) realizaram 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  $4000 \text{ mg L}^{-1}$ , e foram utilizadas concentrações entre  $100\text{-}4000 \text{ mg L}^{-1}$  com  $50 \text{ mg}$  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  $61,9 \text{ mg g}^{-1}$ , assim como a polianilina nanoestruturada protonada, que atingiu  $59,9 \text{ mg g}^{-1}$  (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. Os testes foram realizados com variações de pH, tamanho de partícula e massa do lodo desidratado. Também foram realizados testes de frasco padrão com o lodo líquido em concentrações de  $3000 \text{ mg L}^{-1}$  e  $5000 \text{ mg L}^{-1}$  para a adsorção do glifosato. Os resultados indicam uma alta capacidade de adsorção do lodo de alumínio, alcançando  $85,9 \text{ mg g}^{-1}$  para a forma desidratada e  $113,6 \text{ mg g}^{-1}$  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, como o pH da água, a concentração dos compostos, a temperatura, o tempo de contato e as características dos adsorventes utilizados.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 ARTIGO CIENTÍFICO

##### **ADSORÇÃO DO GLIFOSATO UTILIZANDO MATERIAIS NATURAIS E RESÍDUOS INDUSTRIAIS: EQUILÍBRIO E CINÉTICA**

##### **RESUMO**

O glifosato é um herbicida amplamente utilizado na agricultura, sendo frequentemente detectado em corpos hídricos, o que representa um risco ambiental e à saúde humana. Neste estudo, investigou-se a adsorção do glifosato utilizando materiais naturais e resíduos industriais modificados. Foram testados como adsorventes, os resíduos escória, fumo e areia, provenientes da indústria de fundição, e os materiais comerciais zeólita e carvão ativado. Os parâmetros avaliados no processo de remoção foram o pH e a modificação química dos materiais. As modificações foram realizadas utilizando-se soluções aquosas dos reagentes  $\text{CuSO}_4$ , SDS,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , CTAB e  $\text{ZnO}$ . O fumo de filtro manga sem modificação foi o que apresentou melhores resultados dentre os materiais e modificações avaliadas, e, portanto, selecionado para os estudos de dosagem, cinética e isoterma. Os resultados com fumo demonstraram que a adsorção do glifosato no fumo não se alterou com o pH, resultando em 100% de remoção (com limite inferior de detecção da análise de  $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ ) para pHs de 4, 7 e 10. No estudo de dosagem (com concentração inicial de glifosato de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ), obteve-se 100% de remoção para a dosagem de fumo de  $25 \text{ g L}^{-1}$  e 87,91% para dosagem de  $1,25 \text{ g L}^{-1}$ , valor este definido como o mais adequado, uma vez que atende aos critérios de legislação para potabilidade da água e ao mesmo tempo minimiza o uso de materiais. A adsorção atingiu o equilíbrio após 8 horas de contato e o material teve capacidade máxima de adsorção no equilíbrio de  $5,39 \text{ mg g}^{-1}$ . Os modelos de Avrami para a cinética e o modelo de Temkin para a isoterma foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais. A quantificação do glifosato e AMPA foi realizada por LC-MS após derivatização das amostras. Os resultados mostraram que o fumo é capaz de remover >95% de uma concentração inicial de até  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de glifosato com o pH natural da solução. O AMPA não foi identificado em nenhuma das amostras. Os achados deste estudo sugerem que o uso de materiais residuais é uma alternativa promissora e sustentável para a remoção de glifosato de

soluções aquosas, contribuindo para o desenvolvimento de estratégias de tratamento de águas contaminadas.

**Palavras-chave:** Adsorção; Glifosato; Materiais naturais; Resíduos industriais; Tratamento de água.

## INTRODUÇÃO

As práticas agrícolas intensivas ao redor do mundo em conjunto com a demanda crescente por alimentos, tem gerado impactos ambientais adversos (MYERS *et al.*, 2017; VAN BRUGGEN *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2024). A utilização de grandes quantidades de insumos químicos, como herbicidas, é uma prática comum para aumentar a produtividade das culturas, no entanto, ela também é responsável por significativas contaminações em águas superficiais e subterrâneas (RIBEIRO *et al.*, 2024; SOARES; FARIA; ROSA, 2017).

Dentre os herbicidas mais utilizados globalmente, o glifosato se destaca, sendo amplamente aplicado em lavouras de grãos e culturas geneticamente modificadas (COUPE; CAPEL, 2015; USDA, 2022). O estudo de Zhang *et al.* (2024) revelou que, em 2020, cerca de 880 toneladas de glifosato e 4.090 toneladas de AMPA, provenientes das culturas de milho e soja, foram liberadas nos rios ao redor do mundo.

A agricultura brasileira utiliza intensivamente o glifosato. No país, foram comercializadas aproximadamente 253.301,95 toneladas do ingrediente ativo (glifosato e seus sais) em 2023, representando 48% do quantitativo total de agrotóxicos químicos vendidos (IBAMA, 2023). A contaminação das águas por esse herbicida e seu metabólito AMPA tem sido detectada em várias regiões do país, representando riscos para ecossistemas e comunidades. Foram encontradas concentrações de glifosato + AMPA de até 0,073 mg L<sup>-1</sup> em águas de torneira em cidades como Casimiro de Abreu/RJ e Paraguaçu/MG, e até 0,0016 mg L<sup>-1</sup> de glifosato e 0,00027 mg L<sup>-1</sup> de AMPA em águas subterrâneas na região Centro-Oeste. Em Belém, a concentração de glifosato foi de 0,045 mg L<sup>-1</sup> em águas superficiais. Amostras de água superficial de cidades no Rio Grande do Sul e Mato Grosso apresentaram concentrações de glifosato + AMPA entre 0,000547 e 0,000679 mg L<sup>-1</sup> (ALBUQUERQUE *et al.*, 2016; DAMIANI *et al.*, 2023; NUNES *et al.*, 2024; PIRES *et al.*, 2023; REINKE, 2020).

Diversas regulamentações nacionais e internacionais abordam o glifosato e seu metabólito AMPA, estabelecendo limites para proteger a saúde pública e ambiental. No Brasil, a Portaria GM/MS 888/2021 (BRASIL, 2021) fixa o limite de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  para glifosato + AMPA em água para consumo humano, enquanto a Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) estabelece  $0,065 \text{ mg L}^{-1}$  para águas superficiais de Classe 1. A Resolução CONAMA 396/2008 (BRASIL, 2008) aplica o limite de  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  de águas subterrâneas para consumo humano. Em legislações internacionais, os Valores Máximos Permitidos (VMP) variam: nos Estados Unidos é  $0,7 \text{ mg L}^{-1}$  (USEPA, 2009), na Austrália  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  (AUSTRALIA, 2011), no Canadá  $0,28 \text{ mg L}^{-1}$  (CANADA, 2017) e pela Organização Mundial da Saúde,  $0,9 \text{ mg L}^{-1}$  (WHO, 2017). Além disso, notas técnicas e relatórios da ANVISA, como a Nota Técnica nº 23/2018 (BRASIL, 2018), concluem pela segurança controlada do glifosato, enquanto recomendam ações para mitigação de riscos associados ao seu uso. Esses marcos regulatórios reforçam o compromisso nacional com a qualidade dos recursos hídricos e a segurança toxicológica, em consonância com padrões internacionais de monitoramento e controle.

Diversas tecnologias têm sido desenvolvidas para a remoção de glifosato de águas contaminadas, cada uma com características e limitações específicas (OGUNBIYI *et al.*, 2023; YAAH *et al.*, 2024). Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), como fotocatalise e ozonização, utilizam radicais reativos para degradar o glifosato em subprodutos menos tóxicos, sendo reconhecidos por sua alta eficiência, mas enfrentando desafios relacionados ao custo operacional e à necessidade de equipamentos especializados (SILERIO-VÁZQUEZ *et al.*, 2024; SILVA *et al.*, 2020). Os tratamentos biológicos, que utilizam microrganismos para metabolizar o glifosato, oferecem uma abordagem sustentável e econômica, embora sua eficácia possa ser limitada por fatores ambientais, produção do metabólito AMPA e pela necessidade de condições controladas (BRASIL, 2010; HERNÁNDEZ-ALOMIA; BALLESTEROS; CASTILLEJO, 2022; WANG *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2024). Já as tecnologias baseadas em membranas de filtração, como osmose reversa e nanofiltração, destacam-se pela remoção eficiente de contaminantes dissolvidos, mas apresentam altos custos de implantação, além de problemas relacionados às lavagens das membranas e ao descarte do concentrado gerado (COELHO; REIS, 2021; TRINH; SCHÄFER, 2024; YUAN *et al.*, 2017). Embora promissoras, essas tecnologias enfrentam limitações que incentivam a busca por alternativas mais econômicas, sustentáveis e adaptáveis, como a adsorção.

A adsorção tem sido reconhecida como uma técnica eficaz para a remoção de glifosato em sistemas aquosos, destacando-se por sua simplicidade, versatilidade e alta eficiência. Essa abordagem é frequentemente preferida em comparação com outras tecnologias devido à possibilidade de regeneração dos adsorventes e à compatibilidade com diferentes condições de operação (GEORGIN *et al.*, 2024; OGUNBIYI *et al.*, 2023). Materiais como biocarvão, zeólitas e carvões ativados têm recebido atenção especial em estudos recentes (HERATH *et al.*, 2016, HERATH; POH; NG, 2019; MAYAKADUWA *et al.*, 2016; NARGIS *et al.*, 2022; RALLET *et al.*, 2022). Além disso, o tratamento químico ou físico de adsorventes, como a modificação com surfactantes ou impregnação com metais, tem se mostrado eficaz para aumentar a eficiência de remoção de glifosato, ampliando a afinidade do adsorvente pelo contaminante (MILOJEVIĆ-RAKIĆ *et al.*, 2013; MENG *et al.*, 2023; SEN; MONDAL 2021, 2024; TRINH; SCHÄFER, 2023; SOPHIPHUN *et al.*, 2022; WU; ZHANG; WANG, 2023; YAMAGUCHI; RUBIO; BERGAMASCO, 2019; YU *et al.*, 2021; ZAPAROLI *et al.*, 2023; ZAVAREH; FARROKHZAD; DARVISHI, 2018). A utilização da adsorção para a remoção de contaminantes permite a valorização de resíduos na produção de materiais com propriedades adsorptivas. Isso inclui o uso de biomassa e resíduos industriais na fabricação de carvões ativados e zeólitas, bem como a aplicação direta desses resíduos no processo de remoção de poluentes (HAYFRON; JÄÄSKELÄINEN; TETTEH, 2025; LIU *et al.*, 2024, 2025; RHA; JO, 2021). Esses avanços reforçam a relevância da adsorção como tecnologia sustentável e adaptável para a remediação de águas contaminadas.

A indústria de fundição é importante para a economia e produção industrial, com a produção de peças metálicas para o setor automotivo, aeroespacial e agrícola (BNDES, 2010). Segundo a Associação Brasileira de Fundição (ABIFA, 2024), a produção da indústria de fundição no Brasil atingiu 2,79 milhões de toneladas, representando um crescimento de 3,4% em relação ao ano anterior.

Apesar de sua relevância econômica, a fundição está associada a desafios ambientais significativos, como a emissão de gases nocivos e a geração de resíduos sólidos. Entre os principais resíduos estão as escórias, formadas durante a fusão do metal com aditivos; as areias descartadas dos moldes utilizados no processo; e os fumos, compostos por partículas finas geradas na produção das peças e captadas por filtros de manga (Pereira *et al.*, 2025).

A taxa de reciclagem desses resíduos é muito baixa, inferior a 30%, com a maior parte indo para aterros industriais (Wang *et al.*, 2023). Embora não tenham sido relatados

na literatura estudos específicos sobre a utilização de resíduos de fundição na remoção de glifosato, os resíduos industriais, como areia, escória de alto forno e fumo do filtro manga, representam uma alternativa promissora para a adsorção de contaminantes, devido à sua disponibilidade e potencial de reaproveitamento (DELGADO, 2021; JI *et al.*, 2022; KIM *et al.*, 2022; MA *et al.*, 2023; SARKAR *et al.*, 2019).

A detecção do glifosato na água apresenta desafios significativos, pois as concentrações encontradas em amostras ambientais, conforme mencionado anteriormente, costumam ser muito baixas, exigindo técnicas analíticas altamente sensíveis (GEORGIN *et al.*, 2024). O estudo de Ogunbiyi *et al.* (2023) destaca alguns métodos descritos na literatura para detecção de glifosato em água, sendo a Cromatografia Líquida acoplada a Espectrometria de massas (LC-MS) o método mais amplamente utilizado. Entretanto, a escolha do método analítico mais adequado depende das características específicas da amostra e dos recursos disponíveis no laboratório.

Diante da necessidade de desenvolver soluções sustentáveis para o tratamento de águas contaminadas com glifosato, surge a alternativa do uso de materiais naturais e resíduos industriais para a adsorção desses poluentes.

Neste estudo, investigou-se a adsorção de glifosato utilizando materiais naturais e resíduos industriais, com foco no equilíbrio e na cinética do processo, além de modificações com surfactantes e sais metálicos. A análise das amostras por LC-MS após derivatização garantiu precisão nos resultados. Assim, o trabalho contribui para o desenvolvimento de estratégias sustentáveis para a remoção de contaminantes orgânicos, aproveitando materiais de baixo custo e promovendo a melhoria da qualidade da água.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Produtos químicos

Glifosato (N-(fosfonometil)glicina) (pureza 96%), AMPA (ácido aminometilfosfônico) (pureza 99%), cloreto de 9-fluorenilmetoxycarbonila (FMOC-Cl) (pureza 97%), Acetonitrila (ACN) (Supelco), Sulfato de Cobre (CuSO<sub>4</sub>) (pureza 97%), Nitrato de Ferro III (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (pureza 99,7%), Nitrato de Prata (AgNO<sub>3</sub>), Óxido de Zinco (ZnO) (pureza 99%), Brometo de Cetil Trimetil Amônio (CTAB) (pureza 98%) e Dodecilsulfato de sódio (SDS) (pureza 90%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich, acetato de etila (Dinâmica CAS 141-78-6) foi adquirido da Adonex. Todos os reagentes são de grau HPLC. Água ultrapura Milli-Q (Merck, Alemanha) foi usada na preparação dos padrões.

### Determinação do glifosato

A determinação do glifosato compreendeu, em um primeiro momento, o estudo do procedimento de derivatização. A derivatização do glifosato é um procedimento químico necessário para tornar o composto detectável em técnicas analíticas, como cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e espectrometria de massas (LC-MS). Isso acontece porque o glifosato é altamente polar, tem baixa absorção UV e não ioniza facilmente, dificultando sua detecção direta. O mais comum é o FMOC-Cl (cloreto de 9-fluorenilmetoxycarbonila), que reage com os grupos amina do glifosato e do seu principal metabólito, o AMPA. Desta forma, várias alternativas para derivatização de glifosato com FMOC-Cl foram submetidas a uma avaliação preliminar, testando diferentes procedimentos adaptados ao objetivo deste trabalho e baseados nos métodos de Reinke (2020) e Martín-Reina *et al.* (2021). Foram avaliados diferentes aspectos, como o volume e o condicionamento da amostra, a concentração de FMOC-Cl, o volume e a concentração do tampão borato. A concentração do tampão borato é um parâmetro crítico, pois um excesso pode interferir no processo de solvatação que ocorre na fonte de ionização por eletro nebulização do detector de massas, ocorrendo precipitação dos sais e entupimento do capilar e cone. Por outro lado, uma concentração muito baixa pode resultar em capacidade de tamponamento insuficiente, comprometendo a conclusão da derivatização (DEMONTE *et al.*, 2018).

A partir dessa avaliação inicial das abordagens propostas, o seguinte método foi selecionado: 2 mL da amostra foram ajustados para pH 9 utilizando tampão borato ( $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ ). Em seguida, adicionaram-se 3 mL de FMOC-Cl ( $1 \text{ g L}^{-1}$  em ACN), com agitação da mistura por 30 minutos e para evitar a fotodegradação, um ambiente escuro foi criado envolvendo os tubos de centrífuga com papel alumínio. Posteriormente, foram adicionados 3 mL de acetato de etila, seguidos de agitação por 3 minutos. As amostras foram submetidas à centrifugação a 3500 rpm por 4 minutos. O precipitado foi filtrado utilizando uma membrana de  $0,22 \text{ }\mu\text{m}$  e transferido para vials de polipropileno para análise LC-MS.

A separação cromatográfica foi realizada usando um cromatógrafo a líquido acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolo equipado com uma fonte de íons de eletro nebulização (ESI) (Shimadzu). Diversas metodologias de análise por Cromatografia Líquida acoplada à Espectrometria de Massas (LC-MS) foram testadas no decorrer deste estudo, com o objetivo de identificar o método mais eficiente e sensível para a quantificação de glifosato e AMPA na solução após os ensaios de adsorção. Esses métodos variaram quanto aos parâmetros cromatográficos, incluindo o tipo de coluna, fase móvel, fluxo, temperatura e modo de ionização. A relação massa/carga do glifosato variou entre  $m/z$  390 e 168 para glifosato e 332 e 110 para o AMPA, devido à formação do derivado com FMOC-Cl e à fragmentação durante a análise por espectrometria de massas. A seguir, a Tabela 1 sumariza as metodologias testadas.

Tabela 1: Métodos analíticos testados no LC-MS.

| Parâmetro                      | Opção A                                                              | Opção B                                                              | Opção C                                                                          | Opção D                                              |
|--------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| Coluna                         | C18 (2 $\mu\text{m}$ x 2,0 x 100 mm)                                 | C18 (2,7 $\mu\text{m}$ x 3 mm x 50 mm)                               | Ultraamino (3 $\mu\text{m}$ x 50 x 30 mm)                                        | Zorbax HILIC plus (2,1 x 50 mm x 3,5 $\mu\text{m}$ ) |
| Fase móvel                     | Água ultrapura (A) e metanol (B) ambos com formiato de amônio (5 mM) | Água ultrapura (A) e metanol (B) ambos com formiato de amônio (5 mM) | Hidróxido de Amônio (50 mM; pH 11) (A) e acetonitrila (B)                        | Água ultrapura (A) e acetonitrila (B)                |
| Gradiente                      | 0,0-1,0 min 5% B; 7,0-9,0 min 100% B; 10-12 min 5% B.                | 0,0-1,0 min 5% B; 7,0-9,0 min 100% B; 10-12 min 5% B.                | 0,0–0,5 min 80% B, 0,5–2,5 min 40% de B, 2,5-4,5 min 20% de B, 5-8 min 80% de B. | 0,01-2,0 min 90% B; 10-13 min 5% B; 14-16 min 90% B. |
| Fluxo ( $\text{mL min}^{-1}$ ) | 0,3                                                                  | 0,3                                                                  | 0,2                                                                              | 0,2                                                  |
| Temperatura                    | 35°C                                                                 | 35°C                                                                 | 40°C                                                                             | 40°C                                                 |

|                       |              |              |                 |                           |
|-----------------------|--------------|--------------|-----------------|---------------------------|
| Modo de ionização     | Negativo     | Positivo     | Negativo        | Negativo                  |
| Derivatização         | Sim          | Sim          | Não             | Sim                       |
| Massa/carga glifosato | 390          | 390          | 168             | 390                       |
| Massa/carga AMPA      | 332          | 332          | 110             | 332                       |
| Referência            | Reinke, 2020 | Reinke, 2020 | Phenomenex, n.d | Agilent technologies, n.d |

Para a análise LC-MS, o espectrômetro de massa foi ajustado para os seguintes parâmetros de ajuste: tensão capilar: -4,5 kV, voltagem do detector: 2,1 kV, temperatura de interface: 350 °C, temperatura da linha de dessolvatação (DL): 250 °C, fluxo do gás nebulizador: 1,5 L min<sup>-1</sup>, temperatura do bloco de aquecimento (Heat Block): 200 °C e fluxo do gás de secagem: 15 L min<sup>-1</sup>. O tratamento dos dados foi realizado utilizando o Software LabSolutions (Shimadzu).

### **Materiais adsorventes**

No presente estudo foram testados 5 materiais como potenciais adsorventes de glifosato, dentre estes, 2 materiais comerciais e 3 materiais provenientes de uma indústria de fundição localizada no Rio Grande do Sul, Brasil. Os materiais são: zeólita clinoptilolita (Celta Brasil, Watercel ZS), areia (utilizada no processo de moldagem de peças fundidas), carvão ativado (Dinâmica, CAS 7440-44-0), escória de alto forno (material residual do processo de fusão dos metais) e fumo (material residual particulado - pó - retido em filtro manga).

Para os testes de adsorção, os resíduos foram lavados com água destilada e secos em estufa 105 °C por 24h. A escória de alto forno, após a secagem, foi moída para permitir a desagregação das partículas e a adequada pesagem.

### **Tratamento dos materiais adsorventes**

O tratamento dos materiais adsorventes consistiu no processo de imersão e agitação branda destes em soluções aquosas preparadas utilizando-se 6 diferentes reagentes químicos: CuSO<sub>4</sub>, SDS, AgNO<sub>3</sub>, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, CTAB e ZnO seguindo metodologias baseadas nos trabalhos de Sen e Mondal (2021; 2024); Sophiphun *et al.* (2022); Yamaguchi; Rubio; Bergamasco (2019) e Zavareh, Farrokhzad e Darvishi (2018).

Para o uso dos reagentes CuSO<sub>4</sub>, SDS, AgNO<sub>3</sub> e Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, fez-se o preparo de 50

mL de solução aquosa na concentração de massa/volume de 8% de cada reagente. Para o CTAB, foi necessário realizar a dissolução em um volume maior de água, resultando em 125 mL de solução a 3,2% de CTAB. Já para a dissolução do ZnO, fez-se a adição de 10 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $6 \text{ mol L}^{-1}$ ) para 50 mL da solução aquosa de ZnO, resultando em 60 mL a 6,67% de ZnO. Em seguida, 10 g de cada um dos 5 materiais adsorventes foram colocados em contato com essas soluções, nos volumes preparados. A mistura foi agitada em uma mesa agitadora orbital por 24 h a 110 rpm, em temperatura ambiente. Após a agitação e filtração, os materiais foram lavados com água destilada e posteriormente secos em estufa a  $80^\circ\text{C}$  por 24 h, resultando em 30 diferentes materiais (Tabela 2).

Tabela 2: Relação massa/volume dos materiais adsorventes e soluções funcionalizantes.

| Tratamento                                                                |  | Soluções funcionalizantes (mL) |                    |                         |                                    |                     |                    |
|---------------------------------------------------------------------------|--|--------------------------------|--------------------|-------------------------|------------------------------------|---------------------|--------------------|
|                                                                           |  | $\text{CuSO}_4$<br>(8%)        | SDS<br>(8%)        | $\text{AgNO}_3$<br>(8%) | $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$<br>(8%) | CTAB<br>(3,2%)      | ZnO<br>(6,67%)     |
| Materiais<br>secos (zeólita,<br>areia, carvão,<br>escória e fumo)<br>(g)* |  | $\frac{10g}{50mL}$             | $\frac{10g}{50mL}$ | $\frac{10g}{50mL}$      | $\frac{10g}{50mL}$                 | $\frac{10g}{125mL}$ | $\frac{10g}{60mL}$ |

\*Cada um desses materiais foi combinado com os diferentes funcionalizantes, o que gerou 30 materiais distintos testados, além dos materiais sem tratamento.

### Metodologia dos estudos de adsorção

Os estudos de adsorção de glifosato foram realizados com a aplicação dos materiais com e sem tratamento, realizados em sistema batelada. Soluções preparadas do herbicida, em volumes de 40 mL, foram colocadas em contato com os materiais potencialmente adsorventes em erlenmeyers de polipropileno. A escolha do polipropileno se deve à tendência do glifosato de se ligar aos sítios ativos presentes em superfícies de vidro, o que pode resultar na perda de moléculas do adsorvato e, conseqüentemente, em resultados de adsorção imprecisos (BROWN; FARENHORST, 2024; CARRETTA *et al.*, 2019). A agitação do sistema foi mantida em 145 rpm, em uma incubadora Shaker (modelo SL-223), temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , por 24 h, com exceção do estudo cinético, no qual avaliou-se o tempo de contato. Cada experimento foi realizado em triplicata, e as médias foram utilizadas para a análise final dos dados.

A concentração de glifosato foi quantificada por LC-MS e a quantidade de glifosato adsorvida foi calculada pela Equação (1).

$$q = \frac{(C_o - C_f) * V}{m} \quad (1)$$

A porcentagem de remoção de glifosato foi calculada pela Equação (2).

$$\%remoção = \frac{(C_o - C_f) * 100}{C_o} \quad (2)$$

onde:

q é a quantidade de glifosato adsorvida (mg g<sup>-1</sup>);

C<sub>o</sub> é a concentração inicial do glifosato (mg L<sup>-1</sup>);

C<sub>f</sub> é a concentração final do glifosato (mg L<sup>-1</sup>);

V é o volume da amostra (L);

m é a massa do adsorvente (g).

### **Estudo da adsorção em função do pH inicial**

Com o objetivo de verificar a influência do pH na adsorção do glifosato, foram feitos testes em pH 4, 7 e 10 com os materiais sem tratamentos. Soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) (0,1 mol L<sup>-1</sup>) foram usadas para o ajuste do pH inicial da solução de glifosato (1 mg L<sup>-1</sup>) contendo 1 g dos adsorventes.

### **Estudo da adsorção de diferentes materiais com e sem tratamento**

O estudo da adsorção dos materiais com e sem tratamento foi realizado utilizando 1 g de material e solução de glifosato com concentração inicial de 1 mg L<sup>-1</sup>. O pH adotado foi o que apresentou melhor resultado no estudo anterior, para cada material (zeólita pH 10, areia pH 4, carvão ativado pH 4, escória pH 7 e fumo pH 7). Este estudo permitiu a definição de um material como adsorvente e uma condição de tratamento (com tratamento ou sem) para os estudos seguintes. Assim, com o objetivo de comparar materiais e avaliar a alternativa mais viável para remoção de glifosato em águas, os estudos de dosagem, cinética, equilíbrio bem como a caracterização do material apresentados na sequência possuem aplicação somente do fumo sem tratamento, o qual apresentou a maior remoção nos estudos anteriores.

### Estudo de dosagem (fumo sem tratamento)

Para estudar o efeito da dosagem do adsorvente foram testadas diferentes massas de fumo sem tratamento: 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 e 1 g. O pH adotado e o material utilizado foram os que apresentaram melhores resultados no estudo da adsorção em função do pH inicial e dos diferentes tratamentos, realizados no presente trabalho. A adsorção foi realizada com solução de glifosato na concentração inicial de 5 mg L<sup>-1</sup>. O aumento na concentração inicial de 1 mg L<sup>-1</sup> para 5 mg L<sup>-1</sup> foi realizado para permitir uma análise mais completa, uma vez que concentrações maiores são mais propensas a saturar o material adsorvente, expondo a real capacidade de adsorção do sistema. Estudos indicam que a adsorção em concentrações mais elevadas favorece a avaliação da capacidade máxima de adsorção e da afinidade entre o adsorvato e o adsorvente (LEANDRO-SILVA *et al.*, 2020).

### Estudo cinético (fumo sem tratamento)

Visando avaliar a taxa de adsorção ao longo do tempo e determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio, soluções de glifosato na concentração inicial de 5 mg L<sup>-1</sup>, com pH neutro, foram colocadas em contato com o fumo e coletadas em intervalos de tempo de 0,17, 0,5, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 36, 54 e 72 h. Após o tempo de contato, foram coletados 2 mL do sobrenadante e submetidos ao processo de derivatização.

Os modelos cinéticos são essenciais para determinar a taxa do processo de adsorção e para fornecer informações importantes sobre o mecanismo de reação. Os dados cinéticos foram analisados usando o modelo de pseudo-primeira ordem (Equação 3), modelo de pseudo-segunda ordem (Equação 4), modelo de Elovich (Equação 5), modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris (Equação 6) e modelo de Avrami (Equação 7). Os modelos foram aplicados para ajustar os dados por ajuste de curva não linear com o *software* Scilab.

$$q_t = q_e * [1 - \exp(-k_1 * t)] \quad (3)$$

$$q_t = \frac{(q_e^2 * k_2 * t)}{(1 + q_e * k_2 * t)} \quad (4)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} * \ln(1 + \alpha * \beta * t) \quad (5)$$

$$q_t = k_{dif} * t^{0,5} + C \quad (6)$$

$$q_t = q_e * (1 - e^{-k_{av} * t^{n_{av}}}) \quad (7)$$

Onde:

$q_t$  é a quantidade adsorvida no tempo  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_e$  é a quantidade de adsorção no equilíbrio (em  $\text{mg g}^{-1}$ );

$k_1$  é a constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ );

$t$  é o tempo (min);

$k_2$  é a constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ );

$\alpha$  é a taxa de adsorção inicial ( $\text{mg g min}^{-1}$ );

$\beta$  representa a constante de dessorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$k_{\text{dif}}$  é o coeficiente da difusão intrapartícula ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$ );

$C$  é uma constante relacionada com a resistência à difusão ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$n_{\text{av}}$  é o número adimensional de Avrami;

$k_{\text{av}}$  é a constante de taxa de Avrami ( $\text{min}^{-1}$ ).

### Estudo de equilíbrio (fumo sem tratamento)

Para a determinação das isotermas de adsorção, foram preparadas soluções de glifosato em concentrações de 0,25; 0,5; 1; 1,5; 2,5; 5 e 7,5  $\text{mg L}^{-1}$ , e massa de 0,05 g de fumo, previamente determinado como ideal após estudo de dosagem. O pH utilizado para o estudo de equilíbrio foi o pH natural das soluções de glifosato, ou seja, sem ajustes, correspondendo a valores entre 6-7. As equações propostas por Langmuir (Equação 8), Freundlich (Equação 9), BET (Equação 10) e Temkin (Equação 11) foram usadas para o ajuste de modelos aos dados experimentais obtidos. Os modelos isotérmicos foram aplicados na ferramenta Solver e Scilab.

$$q_e = \frac{q_{\text{emax}} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (8)$$

$$q_e = K_f * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

$$q_e = \frac{q_{\text{BET}} * K_1 * C_e}{(1 - K_2 * C_e) * (1 - K_2 * C_e + K_1 * C_e)} \quad (10)$$

$$q_e = \frac{R * T}{b} * \ln(A * C_e) \quad (11)$$

Onde:

$q_e$  é a quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$q_{emax}$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_1$  é a constante de Langmuir que determina a afinidade de adsorção ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$C_e$  é a concentração de glifosato após equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$K_f$  é o fator de capacidade de Freundlich ( $\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ );

$n$  é o parâmetro de intensidade de Freundlich;

$q_{BET}$  é a capacidade máxima de adsorção em múltiplas camadas ( $\text{mg g}^{-1}$ );

$K_1$  é a constante de equilíbrio da interação na monocamada ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$K_2$  é a constante relacionada à saturação do sistema;

$A$  é a constante de Temkin relacionada à afinidade do adsorvente pelo adsorvato ( $\text{L mg}^{-1}$ );

$R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ );

$T$  é a temperatura absoluta (K);

$b$  é a constante relacionada à variação da energia de adsorção ( $\text{J mol}^{-1}$ ).

### **Análise do ajuste dos modelos e determinação analítica**

Para a determinação analítica da curva de calibração, optou-se por utilizar o coeficiente de determinação (Equação 12) e o coeficiente de correlação (Equação 13). Para a análise do ajuste dos modelos de isotermas e modelos cinéticos, utilizou-se o coeficiente de determinação e o qui-quadrado (Equação 14).

$$r^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (12)$$

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2 \sum (y_i - \bar{y})^2}} \quad (13)$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(O_i - E_i)^2}{E_i} \quad (14)$$

Onde:

$y_i$  são os valores observados,

$\hat{y}_i$  são os valores preditos pelo modelo,

$\bar{y}$  é a média dos valores observados;

$x_i$  e  $y_i$  são os valores das variáveis,

$\bar{x}$  e  $\bar{y}$  são as médias das variáveis;

$O_i$  são os valores observados,

$E_i$  são os valores esperados.

### **Caracterização (fumo sem tratamento)**

A análise da transmitância por Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi realizada com equipamento IRPrestige-21, marca Shimadzu, em pastilha de KBr (450-4000 nm) e por reflexão total atenuada (utilizada para líquidos e óleos; acessório ATR –650-4000 nm).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi empregada para estudar as propriedades morfológicas do fumo antes e após a adsorção. As imagens de MEV das amostras foram obtidas usando um Microscópio Eletrônico de Varredura, em modo alto e baixo vácuo, Jeol, JSM - 6610LV, com microsonda de EDS. A superfície de todas as amostras foi revestida por pulverização catódica com ouro antes da observação. A análise elementar da superfície das amostras foi realizada usando espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS) simultaneamente com a imagem de MEV.

O tamanho médio dos poros bem como a área de superfície do fumo foi determinado usando a isoterma de Brunauer-Emmett-Teller (BET), com tempo de equilíbrio de 10 segundos, pressão de saturação de 769,845 mmHg com N<sub>2</sub>, massa da amostra 0,1968 g e densidade 1,000 g cm<sup>-3</sup>. O conhecimento da relação entre tamanho de poro e diâmetro cinético do analito é um parâmetro importante para o completo entendimento da adsorção.

A determinação do Potencial Zeta (PZ) foi realizada utilizando o equipamento Zeta Plus Brookhaven Instruments, com comprimento de onda de 660 nm. A amostra foi preparada diluindo aproximadamente 1 mg do material em 3,0 mL de água destilada, utilizando uma cubeta de plástico. As medições foram realizadas em 10 corridas, sob temperatura ambiente de 21 °C.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **Determinação do glifosato**

Os cromatogramas obtidos com a coluna C<sub>18</sub> apresentaram baixa seletividade, ou seja, ocorreram sinais intensos dos interferentes próximos ao tempo de retenção do glifosato, comprometendo a separação. Além disso, a sensibilidade do método foi limitada, não permitindo a detecção do analito em baixas concentrações. Já para a coluna amino, embora o limite de detecção tenha sido similar ao da coluna HILIC, o desempenho

foi comprometido pelo entupimento frequente do equipamento. Isso ocorreu devido à presença de hidróxido de amônio na fase móvel, que, além de causar obstruções nas linhas do sistema, pode ter interagido com os componentes da coluna, afetando a estabilidade e a eficiência da análise. Esse problema dificultou a continuidade das análises e reduziu a confiabilidade dos resultados obtidos. Dessa forma, a coluna HILIC (opção D) foi escolhida como a ideal para a continuidade dos experimentos. Ela permitiu a análise adequada do residual de glifosato, com limites de detecção adequados ao trabalho e boa seletividade conforme pode ser observado no cromatograma apresentado na Figura 1. No entanto, para garantir um bom desempenho, foi necessário realizar um condicionamento e limpeza mais rigoroso da coluna, em torno de 30 minutos, para evitar interferências e melhorar a separação do analito.

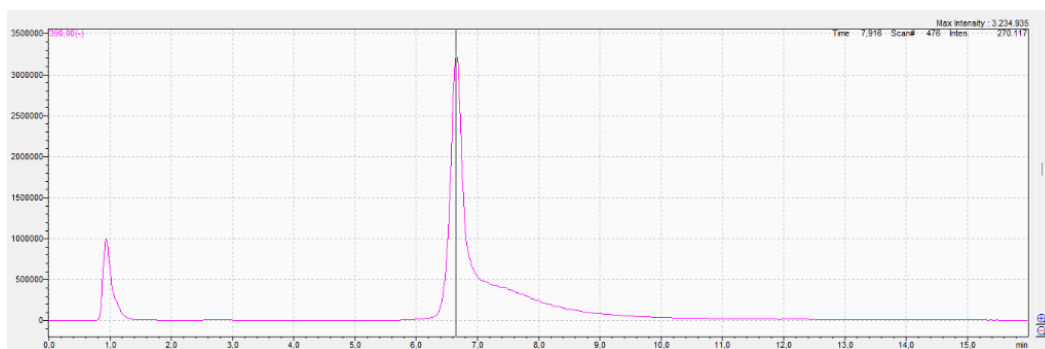


Figura 1: Cromatograma do glifosato

Para quantificação do glifosato, as curvas analíticas foram preparadas e injetadas a cada batelada do experimento (Figura 2), mantendo a linearidade com coeficiente de determinação ( $r^2$ ) e de correlação ( $r$ ) superiores a 0,9 dentro da faixa de concentração de 0,025 a 7,5 mg L<sup>-1</sup>, sendo o menor valor da curva considerado o limite de quantificação (LQ 0,025 mg L<sup>-1</sup>). Para limite de detecção (LD) foi considerado o valor 3 vezes menor que o LQ, ou seja, 0,0083 mg L<sup>-1</sup>.

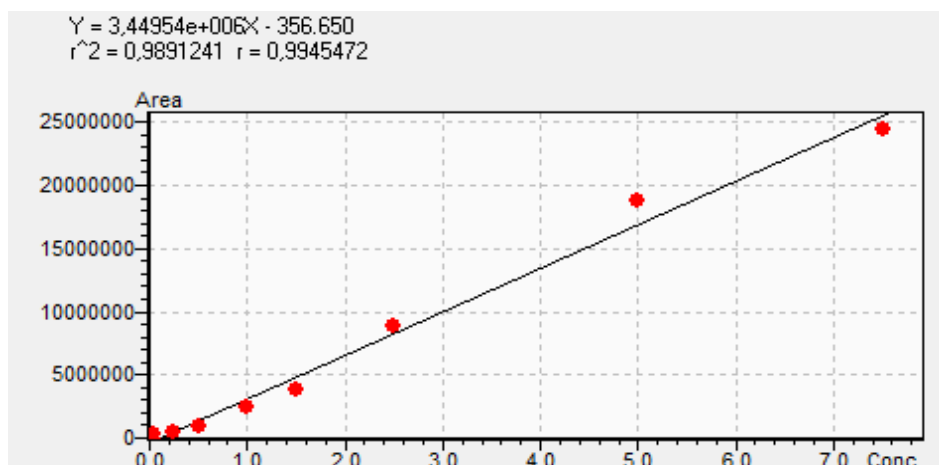


Figura 2: Curva analítica do padrão de glifosato

Com o objetivo de verificar se a solução inicial de glifosato comercial estava passando por degradação ao longo do tempo, foi realizado o monitoramento do metabólito AMPA. A análise foi conduzida nas mesmas condições cromatográficas utilizadas para o glifosato (opção D), mantendo as configurações experimentais consistentes. Essa abordagem possibilitou o acompanhamento preciso da degradação do glifosato e a formação do AMPA, contribuindo para a avaliação da estabilidade da solução sob as condições experimentais estabelecidas. Os resultados de concentração de AMPA foram menores que o limite de detecção do método de  $0,0083 \text{ mg L}^{-1}$ .

### Caracterização (fumo sem tratamento)

#### FTIR

Os espectros obtidos por meio de FTIR para antes e após a adsorção são mostrados na Figura 3. As bandas observadas nos espectros foram comparadas com observações realizadas em trabalhos de adsorção em meio aquoso utilizando materiais adsorventes de composição predominantemente inorgânica. Segundo Luo *et al.* (2012) e Rallet *et al.* (2022), a presença das bandas entre  $3400\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$  é característica da vibração de estiramento do grupo hidroxila (-OH) das moléculas de água adsorvidas no material. Comparando-se o antes com após adsorção, nota-se que há surgimento de uma banda adicional nesta faixa (antes:  $3563,64$ ,  $3491,31$  e  $3458,52 \text{ cm}^{-1}$ ; após:  $3564,60$ ,  $3485,52$ ,  $3459,48$  e  $3443,08 \text{ cm}^{-1}$ ), sugerindo que a água compete com glifosato pela interação com o fumo.

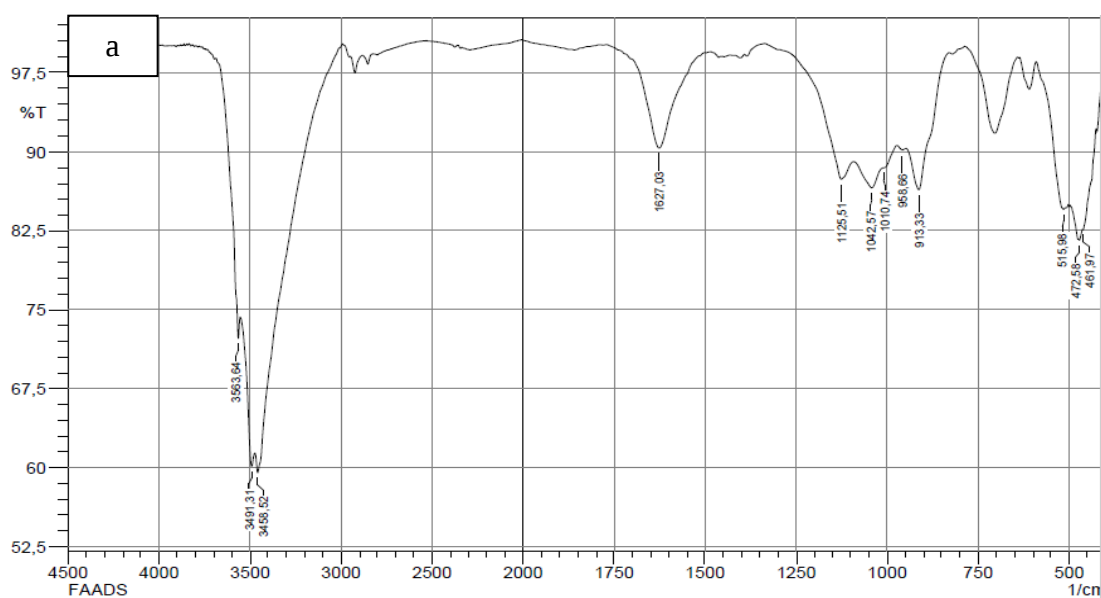
A banda bem definida em  $1627,03 \text{ cm}^{-1}$  está associada a vibrações de grupos carbonílicos ( $\text{C}=\text{O}$ ) e após a adsorção, observa-se o enfraquecimento dessa banda, indicando uma alteração na distribuição energética com o processo de adsorção e

consequentemente, a ocorrência da interação entre adsorvato e adsorvente por meio desta ligação (RHA e JO, 2021).

As bandas entre 913 e 980  $\text{cm}^{-1}$  geralmente estão associadas a vibrações de estiramento ou deformação em ligações Si-O (silício-oxigênio) em silicatos, como o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) ou outros minerais contendo silício (RALLET *et al.*, 2022). O surgimento de uma banda adicional na faixa sugere novamente, a interação do fumo com o glifosato.

As bandas bem definidas em 1000 a 1125  $\text{cm}^{-1}$  são típicas de silicatos como o quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) e a microclina ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ) (RHA e JO, 2021). As bandas intensas observadas no antes e após adsorção, na faixa de 515 e 475  $\text{cm}^{-1}$  são características de vibrações Fe-O, e, portanto, indicam a presença de óxidos de ferro (por exemplo, magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) no material (LUO *et al.*, 2012).

Segundo Rallet *et al.* (2022) a banda observada de 697,30  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao alongamento das ligações Si-O-Al. A presença de Si e Al no fumo também foi indicada na análise de MEV-EDS apresentada na sequência. Além disso, a intensificação desta banda após a adsorção sugere uma interação química entre o herbicida e os óxidos ou silicatos, confirmando modificações no adsorvente após o processo de adsorção.



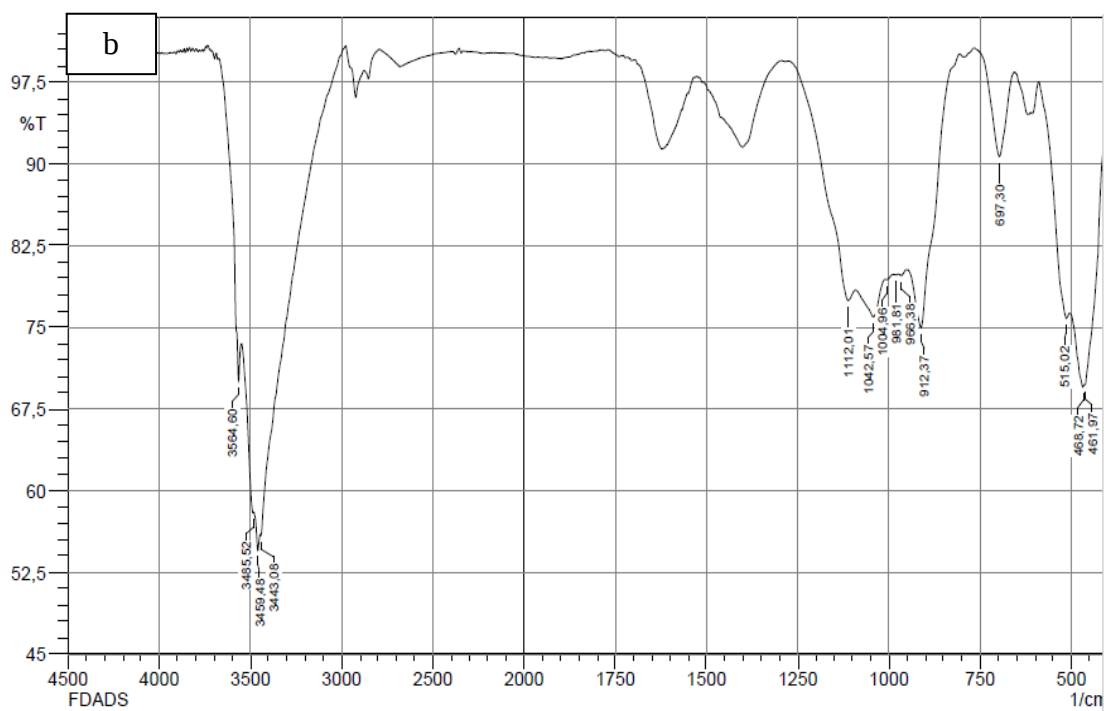


Figura 3: Espectros de FTIR para o fumo antes (a) e após (b) a adsorção de glifosato

### Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV-EDS)

Observando as imagens obtidas por MEV obtidas antes e após o processo de adsorção do fumo (Figura 4 a e 4 b), é possível notar diferenças na superfície do material. No pós-adsorção, observa-se a presença de partículas aglomeradas (grumos) aderidas à superfície do fumo, o que pode sugerir a interação e captura de moléculas do glifosato pelo material adsorvente, evidenciada pelas formações heterogêneas observadas. Ademais, não se observa uma uniformidade ou padrão na geometria ou distribuição das partículas na superfície, aspecto característico de materiais residuais. Os componentes com estrutura fibrosa em forma de hastes, observados em alguns pontos, podem ser associados a silicatos hidratados de cálcio

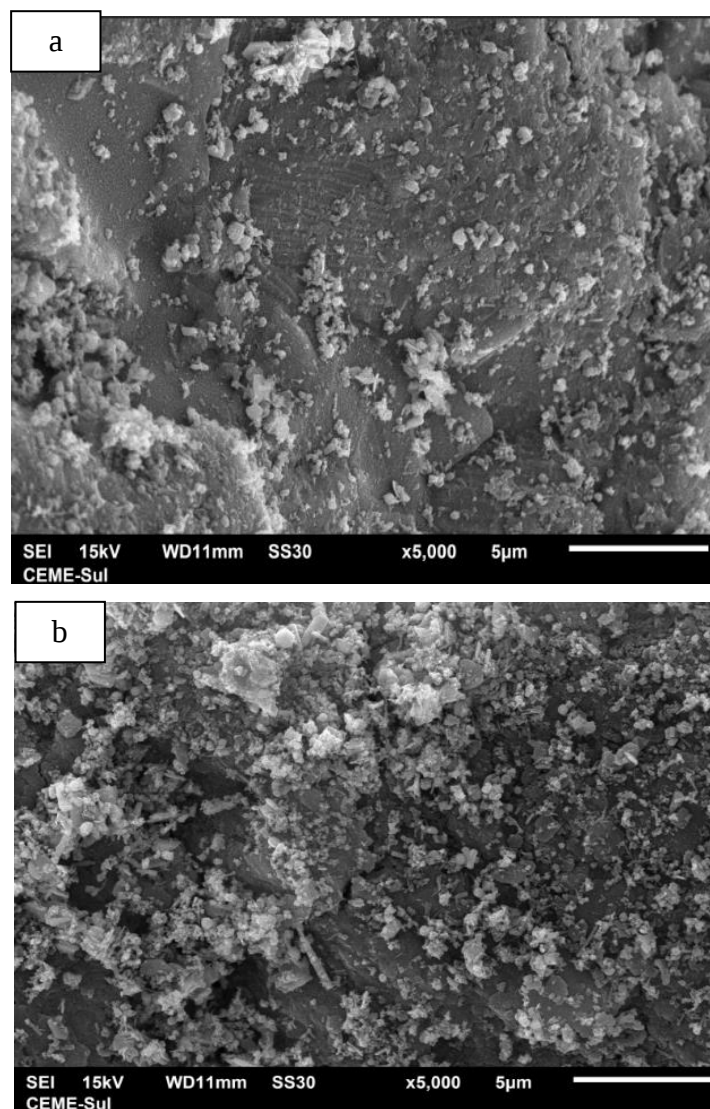


Figura 4: Imagens MEV do antes e após o processo de adsorção de glifosato. Com aumento de 5000x, Figura b é após adsorção em uma solução contendo  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de glifosato.

O estudo de EDS foi conduzido para quantificação de elementos que estavam presentes no material e foi comparado entre fumo antes de adsorção e após adsorção de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de glifosato (Figura 5). As imagens de após adsorção estão divididas entre ponto 1 e ponto 2. Os resultados foram exibidos nos espectros de C, O, Si, Zn, Al, Au, Cl, Ca e Fe em ambos os adsorventes. A presença dos elementos C e Au é atribuída aos materiais utilizados no método do preparo da amostra, enquanto que os demais elementos são frequentemente encontrados em minerais como aluminossilicatos, argilominerais e outros tipos de solo. Observa-se que o EDS realizado no pós adsorção revelou um número inferior de elementos, pois Mg, Mn e K estão somente no EDS de antes da adsorção. Uma possível causa para este fato é de que o fumo ligado ao glifosato tenha sua superfície coberta pelos contaminantes, limitando sua detecção.

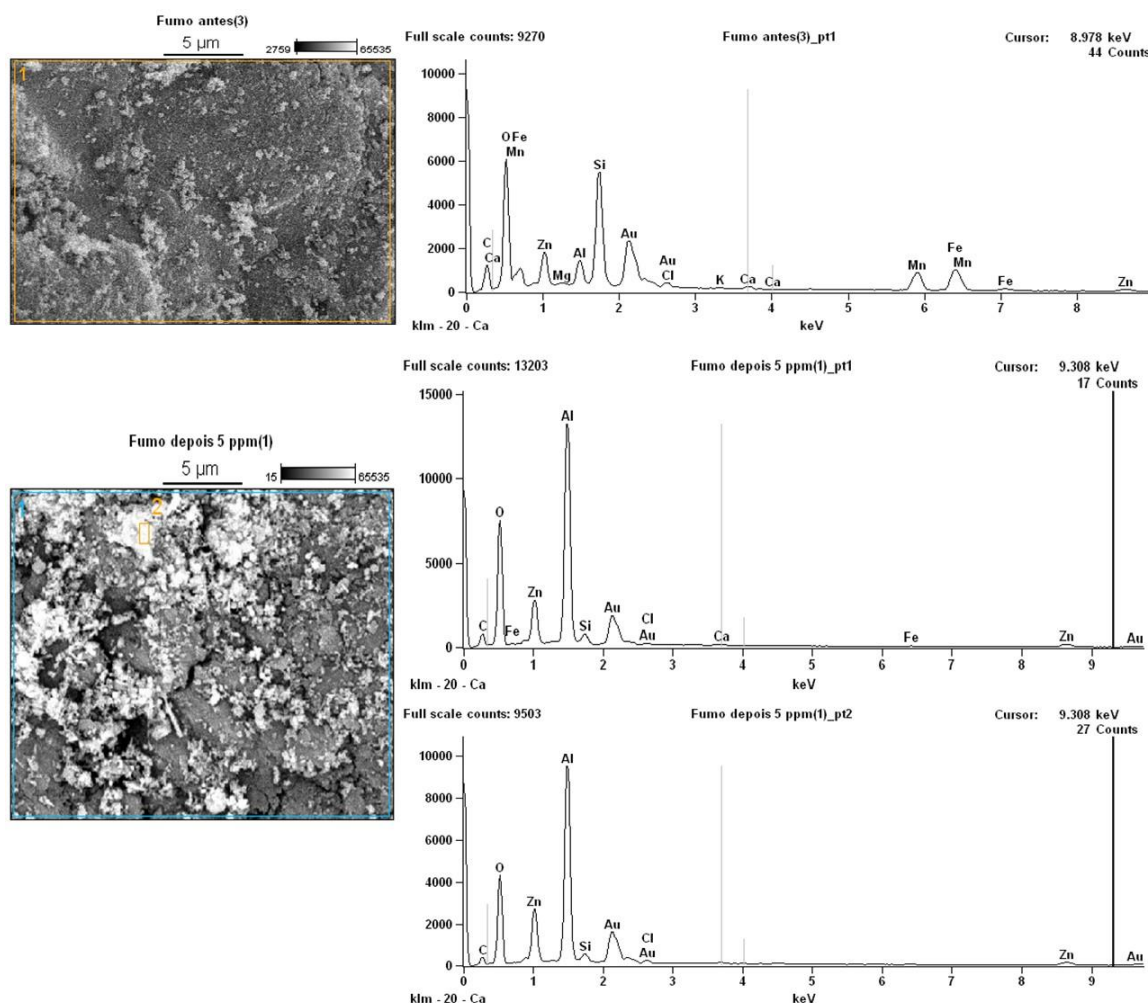


Figura 5: Imagens EDS do antes e após o processo de adsorção de glifosato. Com aumento de 5000x, Figura b é após adsorção em uma solução contendo 5 mg L<sup>-1</sup> de glifosato.

## BET

Os resultados da análise de BET mostraram uma área superficial de 9,4012 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (BET), volume total de poros de 0,045018 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> e largura média dos poros equivalente a 191,5411 Å (19,15 nm).

Na caracterização do pó de fundição, Rha e Jo (2021) obtiveram área de superfície específica 2,64 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Wang *et al.* (2024) caracterizou a escória de aço com área de superfície específica de 3,8584 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Mohammed *et al.* (2021) caracterizou a escória bruta de metalúrgica com área de superfície de 2,3188 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Para a zeólita 4A impregnada com CuSO<sub>4</sub>, a área de superfície específica é de 53,6 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (ZAVAREH; FARROKHZAD; DARVISHI, 2018). Enquanto isso, a área de superfície do carvão ativado é de 265,33 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> (SEN e MONDAL, 2021). Comparando-se com os demais resíduos, o fumo apresentou maior área superficial específica e em comparação com

materiais sintéticos (carvão ativado e zeólita 4A) a área é expressivamente menor. Desta forma, considerou-se que o valor obtido para o fumo foi positivo, uma vez que o trabalho se trata do aproveitamento e redução de resíduos, além de redução de custos com adsorvente.

Para os mesmos trabalhos citados, assim como a área superficial, o volume do poro do fumo também foi maior em relação aos resíduos pó de fundição ( $0,00660 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ), escória de aço ( $0,0224 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e escória metalúrgica ( $0,004165 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ) e menor em comparação com trabalhos que aplicaram materiais sintéticos como carvão ativado ( $50 \text{ a } 150 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Tanto a área superficial como o volume de poro são características que se deseja que sejam maiores possíveis, conferindo caráter de maior porosidade ao material. Desta forma, em relação aos resíduos dos demais trabalhos o fumo apresenta bons resultados.

O tamanho (largura ou diâmetro) médio dos poros do fumo foi 40 vezes menor que o tamanho dos poros do pó de fundição do estudo de Rha e Jo (2021), de 764 nm e ligeiramente menor que o tamanho observado por Wang *et al.* (2024) para escória de aço, de 23,2626 nm. Já a escória metalúrgica descrita por Mohammed *et al.* (2021) apresentou diâmetro médio dos poros de 7,1845 nm, menor que o do fumo do presente trabalho. Os materiais sintéticos zeólita 4A modificada com  $\text{CuSO}_4$  e carvão ativado utilizados nos trabalhos de Zavareh; Farrokhzad e Darvishi (2018) e Sen e Mondal (2021) respectivamente, apresentaram tamanhos de 9,7 nm e 4 a 6,5 nm.

Os autores Zgurzynski e Lushington (2019) estimaram um tamanho teórico de molécula de aproximadamente 0,8 nm para o glifosato e os autores Pereira *et al.*, (2020) fizeram a projeção máxima do raio da molécula de 0,47 nm (diâmetro de 0,94 nm). Embora o tamanho estimado seja provavelmente diferente do tamanho real da molécula em dissolução e comportamento zwitteriônico no meio, esse tamanho é inferior à largura média dos poros do fumo, de 19,15 nm, ou seja, a entrada do glifosato nos poros é possível levando em consideração a geometria dos compostos.

Segundo NASCIMENTO *et al.*, (2020), os poros podem ser classificados em função do seu tamanho, em macroporos ( $>500 \text{ Å}$ ), mesoporos ( $200\text{-}500 \text{ Å}$ ) e microporos ( $<200 \text{ Å}$ ). Assim, de acordo com a largura média dos poros observada para o fumo, o mesmo seria classificado como um adsorvente de característica microporosa.

## Potencial Zeta (PZ)

A análise de potencial zeta resultou em -4,45 mV, indicando que a superfície apresenta característica negativa, o que sugere uma afinidade eletrostática desfavorável com compostos de carga negativa. Entretanto, a magnitude do valor negativo observado no presente trabalho é pequena, em comparação com valores de -35,9 mV, -45 mV e -13,5 mV observados para carvão ativado, micas e aluminossilicatos, respectivamente (ELBANNA *et al.*, 2024; TEODORO; LEÃO, 2004; SANTOS, 2017), o que corrobora com os valores inferiores de remoção para areia, carvão ativado e zeólita apresentados na Figura 6. Ou seja, apesar do potencial zeta ser negativo, a intensidade da repulsão devido a esta característica é fraca em função da magnitude do valor, não comprometendo a adsorção. O glifosato, que apresenta carga majoritariamente negativa em seus diferentes estados de dissociação, pode ser adsorvido por interações não eletrostáticas, como forças de Van der Waals ou outros mecanismos, que compensam a repulsão eletrostática.

O valor observado no presente trabalho é semelhante ao observado para a calcita em pH entre 2 a 6, que apresentou potenciais zeta entre -4,1 mV e -3,5 mV (GHAVAMIFAR *et al.*, 2023), os quais constataram eficácia na adsorção de glifosato pelo material.

## Adsorção em função do pH inicial

O pH é um parâmetro que afeta o fenômeno da adsorção. A Figura 6 apresenta os resultados de remoção (%) de glifosato após 24 h de contato com os diferentes materiais em cada pH.

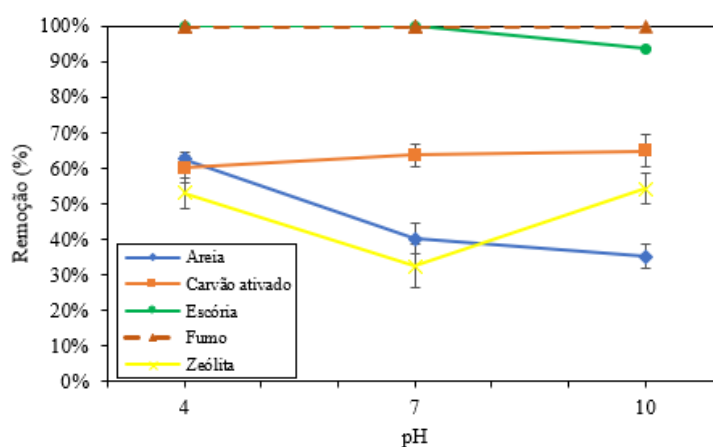


Figura 6: Remoção (%) de glifosato pelos materiais sem tratamento em diferentes pHs, para tempo de contato de 24 h, agitação 145 rpm, relação m/v da solução de 25 g L<sup>-1</sup> (1g adsorvente / 40 mL solução de glifosato), temperatura de 25 °C e concentração inicial de glifosato de 1 mg L<sup>-1</sup>.

Os valores numéricos do gráfico da Figura 6 são apresentados na Tabela 3 para comparar a magnitude dos resultados, bem como apresentar os valores dos desvios padrões e concentrações finais obtidas.

Tabela 3: Remoção (%) de glifosato pelos materiais sem tratamento em diferentes pHs, para tempo de contato de 24 h em agitação, relação m/v da solução de 25 g L<sup>-1</sup> (1g adsorvente / 40 mL solução de glifosato), temperatura de 25 °C e concentração inicial de glifosato de 1 mg L<sup>-1</sup>.

| pH | Parâmetro                | Zeólita | Areia  | Carvão Ativado | Escória | Fumo |
|----|--------------------------|---------|--------|----------------|---------|------|
| 4  | Remoção (%)              | 52,90   | 62,55  | 60,09          | 100*    | 100* |
|    | Ce (mg L <sup>-1</sup> ) | 0,222   | 0,103  | 0,342          | 0       | 0    |
|    | Desvio-padrão            | ± 0,04  | ± 0,01 | ± 0,04         | ± 0     | ± 0  |
| 7  | Remoção (%)              | 32,38   | 40,17  | 63,65          | 100*    | 100* |
|    | Ce (mg L <sup>-1</sup> ) | 0,400   | 0,166  | 0,275          | 0       | 0    |
|    | Desvio-padrão            | ± 0,06  | ± 0,04 | ± 0,03         | ± 0     | ± 0  |
| 10 | Remoção (%)              | 54,08   | 35,02  | 64,89          | 93,66   | 100* |
|    | Ce (mg L <sup>-1</sup> ) | 0,454   | 0,386  | 0,336          | 0,062   | 0    |
|    | Desvio-padrão            | ± 0,04  | ± 0,03 | ± 0,04         | ± 0     | ± 0  |

\*Considerando o limite de quantificação do método de 0,025 mg L<sup>-1</sup>. Legenda: Ce: Concentração final.

Dos resultados obtidos, observa-se que os maiores percentuais de remoção obtidos foram para o fumo e escória e ainda, que estes valores não apresentaram grandes alterações nos valores para os diferentes pHs estudados. Observou-se que o pH da solução não provocou alterações maiores que 6,5% na remoção utilizando carvão ativado, escória e fumo, enquanto que para os materiais zeólita e areia o pH alterou o percentual de remoção em até 20% (Figura 6). Para zeólita, areia, carvão ativado, escória de alto forno e fumo o pH que resultou no maior percentual de remoção foi, respectivamente: 10 (54,08%), 4 (62,55%), 10 (64,89%), 4 e 7 (100%) e 4, 7 e 10 (100%).

A pequena variação nos percentuais de remoção para carvão ativado, escória e fumo pode estar fundamentada no fato de que, o material adsorvente bem como o

glifosato em solução, se alteram de forma similar com o pH, ou seja, em pH ácido, ambos sofrem protonação, adquirindo cargas positivas e da mesma forma, em pH básico, ambos sofrem desprotonação. Sendo assim, a alteração do pH, embora altere a superfície das espécies, não provoca alteração na afinidade entre elas. Na Figura 7, observa-se o mecanismo proposto de protonação do glifosato em função do pH.

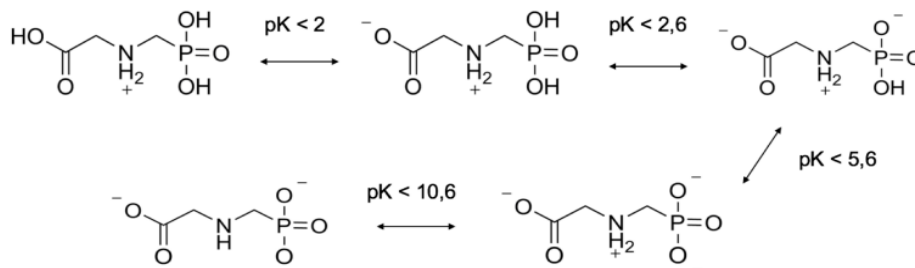


Figura 7: Dissociação do glifosato de acordo com seu comportamento zwitteriônico. Fonte: Amarante Junior *et al.* (2002)

A não alteração da remoção com o pH é considerado um resultado positivo, uma vez que operações de adsorção para o tratamento de efluentes, utilizando estes materiais, não estarão suscetíveis a alterações em sua remoção com efeitos externos do pH no efluente.

Nos estudos subsequentes o pH adotado para zeólita, areia, carvão ativado, escória e fumo, foi respectivamente: 10, 4, 10, 7 e 7.

### Adsorção de diferentes materiais com e sem tratamento

O material utilizado influencia diretamente no processo de adsorção, uma vez que as características superficiais determinam a capacidade adsortiva do mesmo. Neste estudo, 5 diferentes materiais em 7 diferentes condições foram testados (nestas contabilizam-se os 6 tipos de tratamentos e a condição sem tratamento, ou seja, o material puro). Os resultados de remoção dos diferentes materiais são mostrados na Figura 8.

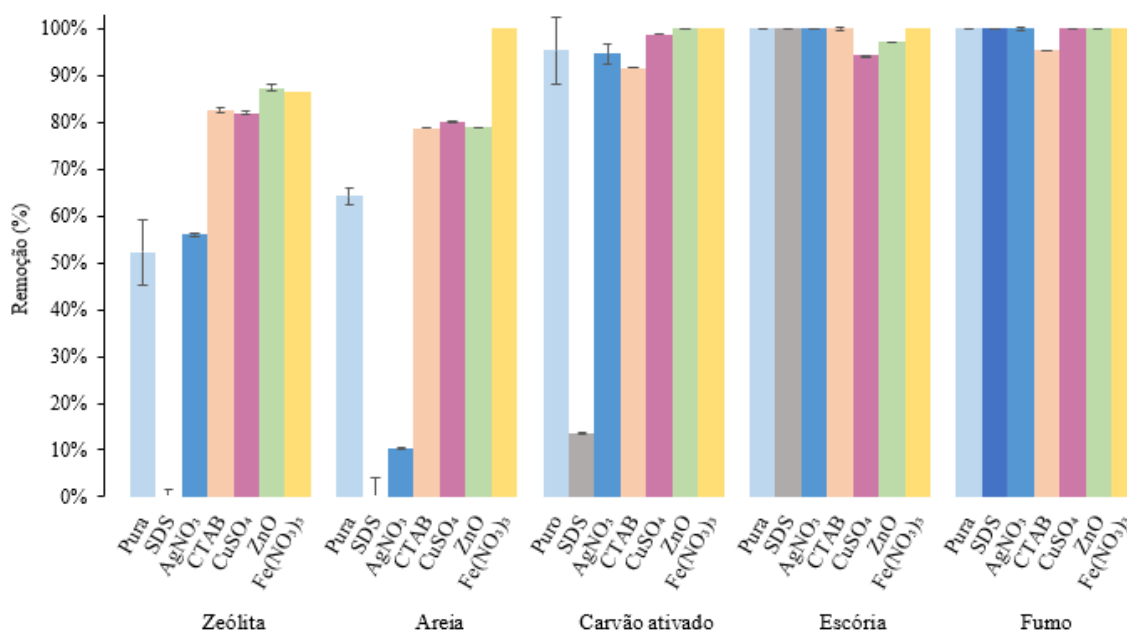


Figura 8: Remoção (%) para os tratamentos. Tempo de contato de 24 h em agitação a 110 rpm, relação m/v da solução de 25 g L<sup>-1</sup> (1g adsorvente / 40 mL solução de glifosato), temperatura de 25°C e concentração inicial de glifosato de 1 mg L<sup>-1</sup>.

Nota-se da comparação entre os materiais, que, para a maior parte dos tratamentos (com exceção do tratamento da areia com Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), os resultados de remoção foram inferiores para zeólita e areia. Este fato pode estar relacionado à composição dos materiais, uma vez que zeólita e areia são compostos que contêm majoritariamente óxidos de silício e alumínio, ao contrário de carvão ativado e fumo, os quais contêm compostos carbonosos e da escória, que apresenta uma mistura mais complexa, contendo metais pesados (AHMAD *et al.*, 2022; ANDRUNIK; BAJDA, 2021; FERAZZO *et al.*, 2023; JI *et al.*, 2022; RHA e JO, 2021; YAMAGUCHI; RUBIO; BERGAMASCO, 2019). Além da composição, entende-se que o tamanho dos poros pode ser outro fator limitante.

Em relação aos diferentes tratamentos, foi observado que o tratamento com SDS apresentou capacidade inferior de remoção em relação às demais condições para zeólita (0%), areia (0%) e carvão ativado (13,71%). Isso pode estar relacionado à carga negativa do SDS, uma vez que o glifosato também apresenta carga predominantemente negativa devido aos grupos carboxila e fosfônico, conforme mostrado na Figura 7. Para a escória, os tratamentos com ZnO e CuSO<sub>4</sub> apresentaram remoções de 97,20% e 94,19%, respectivamente, enquanto os demais (escória pura, SDS, AgNO<sub>3</sub>, CTAB e Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) alcançaram 100%. Para o fumo, o tratamento com CTAB apresentou 95,28% de remoção enquanto os demais atingiram 100%. Uma possível explicação para a pouca alteração (>

6% de diferença nos valores) nos resultados de remoção para escória e fumo, é de que o método de tratamento (agitação, concentração do reagente, tempo de contato com os reagentes) aplicado nestes materiais pode não ter provocado alterações em suas superfícies. Os resultados obtidos para escória e fumo indicam que independente do tratamento utilizado, a interação entre o material e o glifosato se mantém elevada e que, desta forma, a aplicação destes materiais pode se dar sem tratamento (materiais puros), com intuito de prover simplicidade e economia no processo.

Diferentemente do estudo de Sen e Mondal (2021), que observou maior adsorção de glifosato para o carvão ativado impregnado com nanopartículas de prata em relação ao carvão puro, os resultados deste trabalho indicam que o carvão ativado tratado com  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  apresentou percentuais de remoção mais elevados (98,68%, 100% e 100% respectivamente) em relação ao tratamento com  $\text{AgNO}_3$ , CTAB e SDS (94,61%, 91,53% e 13,71% respectivamente). Já os autores Sen e Mondal (2024) observaram que a modificação do carvão ativado com  $\text{ZnO}$  aumentou a remoção de glifosato, o que corrobora com os achados deste estudo.

Em relação aos tratamentos aplicados à zeólita, a capacidade de remoção de glifosato com a modificação por  $\text{CuSO}_4$  é superior à da zeólita pura, o que está em concordância com o estudo de Zavareh, Farrokhzad e Darvishi (2018), que modificou a zeólita 4A com  $\text{CuSO}_4$ , observando um aumento significativo na eficiência de adsorção. Essa modificação parece melhorar a interação entre a zeólita e o glifosato, potencializando a remoção do contaminante da solução.

Atualmente, não há estudos que avaliem a adsorção de glifosato em resíduos de fundição, como escória, fumo e areia. No entanto, pesquisas indicam que materiais contendo óxidos de ferro e alumínio (comuns em resíduos de fundição) podem influenciar na adsorção de glifosato (TONI *et al.*, 2006).

Os resultados deste estudo, juntamente com o estudo do efeito do pH, indicaram que o fumo apresentou maior adsorção de glifosato entre os materiais estudados. Embora o CTAB tenha mostrado uma remoção inferior aos demais tratamentos (95,28%), os resultados ainda indicam uma boa eficácia do fumo em todas as condições e que o fumo, em geral, demonstrou ser eficiente na remoção do contaminante. A partir deste ponto, o estudo focou exclusivamente no fumo, que se revelou uma alternativa promissora para a remoção de glifosato em comparação com outros adsorventes.

### Dosagem (fumo sem tratamento)

A variação das quantidades de adsorvente permite observar a relação entre a massa utilizada e a porcentagem de remoção do poluente, bem como definir um valor razoável de razão massa/volume para aplicação no processo. A Figura 9 apresenta os resultados de remoção para o fumo sem tratamento (material selecionado no estudo anterior).

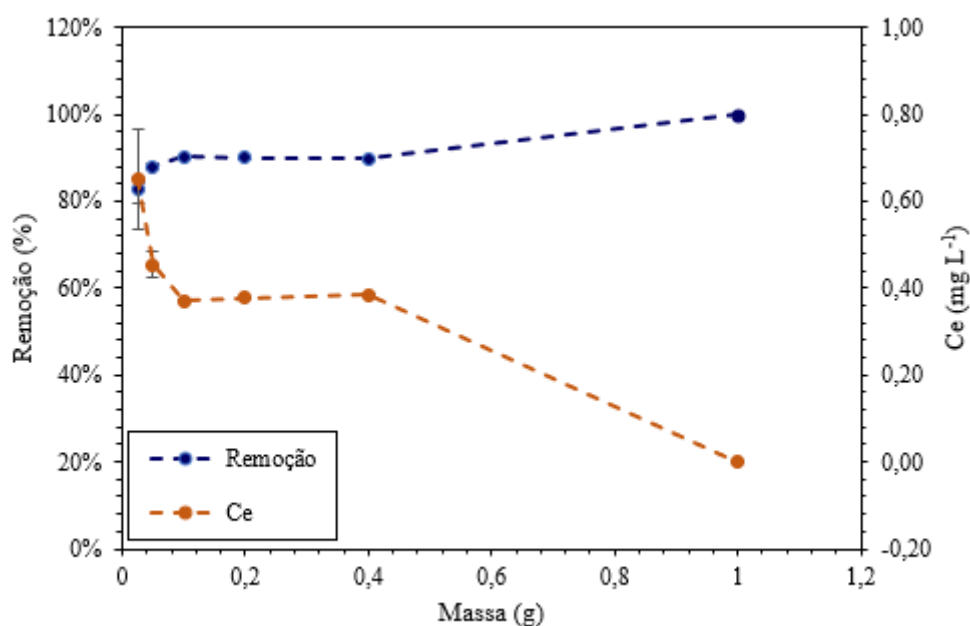


Figura 9: Concentração final e percentual de remoção de glifosato perante a massa de fumo. Concentração inicial de glifosato 5 mg L<sup>-1</sup>, pH 7, tempo de contato de 24 h. Massas utilizadas de 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,4 e 1 g.

O aumento na massa do material de 0,025 g para 0,05 g (2 x) resultou em um aumento de aproximadamente 5% na remoção (82,63% para 87,91%) e redução no  $C_e$  de 0,652 para 0,454 mg L<sup>-1</sup>, enquanto que os aumentos subsequentes na massa utilizada partindo de 0,05 g até 0,4 g (8 x) não resultaram em aumentos maiores que 2%. Já o aumento de 0,4 g para 1,0 g permitiu um aumento de 10%, atingindo 100% de remoção (considerando o limite de quantificação do método de 0,025 mg L<sup>-1</sup>). Esse comportamento sugere que, em adsorção, os ganhos iniciais de remoção são limitados pela concentração do adsorvato ou pelo equilíbrio do sistema, enquanto que os aumentos posteriores estão relacionados ao aumento da disponibilidade de sítios ativos do material.

Para os estudos cinético e de equilíbrio optou-se por utilizar a menor quantidade possível de material (0,05 g), e ao mesmo tempo, que proporcionasse o atendimento aos

limites máximos permitidos para glifosato ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ) nas legislações brasileiras de qualidade da água para consumo humano (Portaria 888/21 e CONAMA 396/08 para consumo humano) (BRASIL, 2008, 2021). Essa escolha visa reduzir custos operacionais, sendo mais apropriada para aplicações em larga escala. Ademais, a escolha de menores massas também minimiza o impacto ambiental, ao reduzir a quantidade de materiais utilizados e consequentemente descartados, alinhando-se aos princípios da sustentabilidade.

### Cinética (fumo sem tratamento)

A cinética de adsorção analisa a velocidade de remoção de um soluto por um adsorvente, auxiliando na compreensão dos mecanismos do processo. A análise é feita observando-se a capacidade de adsorção em  $\text{mg g}^{-1}$  em função do tempo (h). A Figura 10 apresenta os resultados cinéticos obtidos de adsorção de glifosato pelo fumo.

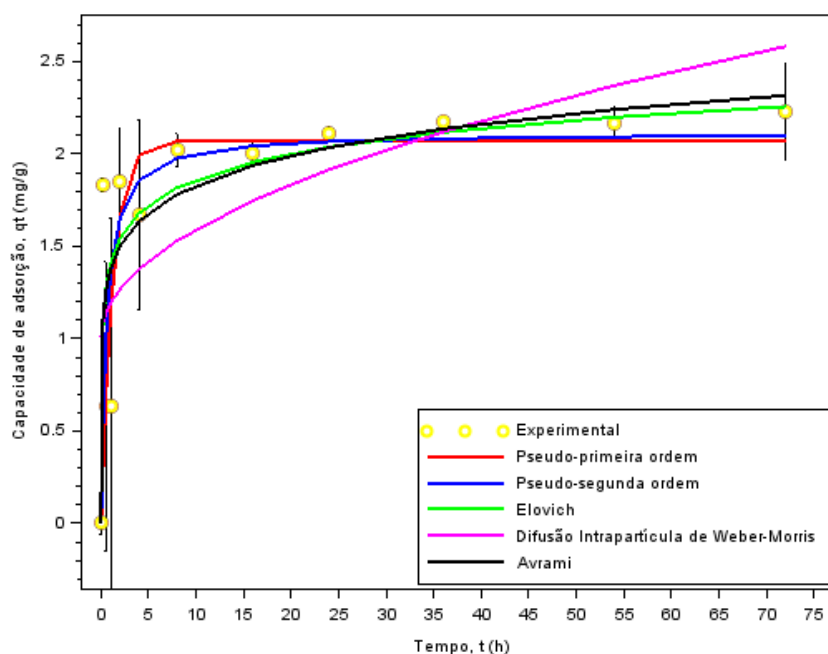


Figura 10: Capacidade de adsorção do fumo ( $\text{mg g}^{-1}$ ) para glifosato em função do tempo (h) e modelagem cinética. Tempo de contato de 0,17, 0,5, 1, 2, 4, 8, 16, 24, 36, 54 e 72 h em agitação a 145 rpm, relação m/v da solução de  $1,25 \text{ g L}^{-1}$  ( $0,05 \text{ g}$  fumo /  $40 \text{ mL}$  solução de glifosato), temperatura de  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e concentração inicial de glifosato de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ .

É possível observar que a capacidade de adsorção do glifosato aumenta rapidamente nas primeiras 10 horas, atingindo  $2,02 \text{ mg g}^{-1}$  nas primeiras 8 horas. Para determinar o tempo de equilíbrio, utilizou-se os percentuais de remoção obtidos em cada

tempo de contato, e fez-se o cálculo do aumento no valor de remoção para cada aumento de tempo aplicado (Tabela 4). Desta forma, para os incrementos partindo-se de 10 min até 72 h, obteve-se os aumentos nos percentuais de remoção de -48,56%, 0,06%, 49,24%, -7,29%, 14,34%, -0,77%, 4,56%, 3,00%, 4,94% e 2,43%, respectivamente. Os valores representam numericamente a estabilização que se pode observar no gráfico, no qual a partir de 8 horas, os aumentos nos percentuais não ultrapassam os 5%. Assim, pode-se afirmar que, considerando-se valores inferiores a 5% como não significativos, o sistema atinge o equilíbrio em 8 horas. Após este tempo, o sistema começa a apresentar uma estabilização. Os valores negativos bem como a oscilação dos mesmos para os primeiros tempos de contato (de 10 min até 8 h) resultam de um comportamento normal de instabilidade na adsorção, uma vez que o equilíbrio do sistema ainda não foi atingido.

Tabela 4: Cinética de adsorção: Capacidade de adsorção, remoção e diferença na remoção ao longo do tempo.

| <b>Tempo (h)</b> | <b>Capacidade de adsorção (<math>q_t</math>, em mg g<sup>-1</sup>)</b> | <b>Remoção (%)</b> | <b>Diferença na remoção</b> |
|------------------|------------------------------------------------------------------------|--------------------|-----------------------------|
| 0,17             | 1,83                                                                   | 74,42              | -                           |
| 0,5              | 0,64                                                                   | 25,86              | -48,56                      |
| 1                | 0,64                                                                   | 25,92              | 0,06                        |
| 2                | 1,85                                                                   | 75,16              | 49,24                       |
| 4                | 1,67                                                                   | 67,87              | -7,29                       |
| 8                | 2,02                                                                   | 82,21              | 14,34                       |
| 16               | 2,00                                                                   | 81,44              | -0,77                       |
| 24               | 2,12                                                                   | 86,00              | 4,56                        |
| 36               | 2,18                                                                   | 89,00              | 3,00                        |
| 54               | 2,16                                                                   | 93,94              | 4,94                        |
| 72               | 2,23                                                                   | 96,37              | 2,43                        |

Para adsorção de glifosato, Sen e Mondal (2021) observaram o tempo de equilíbrio em 30 min utilizando carvão ativado e 45 min utilizando carvão ativado carregado com nanopartículas de prata, enquanto Trinh e Schäfer (2023) observaram um tempo de equilíbrio de 6 h em um estudo utilizando carvão ativado esférico a base de polímero (PBSAC). Zavareh, Farrokhzad e Darvishi (2018) observaram um tempo de 30

min ao utilizar zeólita 4A modificada com  $\text{CuSO}_4$  e no trabalho de Sophiphun *et al.* (2022) foi observado o tempo de 3 h da zeólita NaY e da zeólita NaY carregada com Fe.

Esses estudos sugerem que, embora o glifosato e o fumo apresentem afinidade, o processo de transferência de massa é mais lento em comparação com os adsorventes carvão ativado e zeólita, possivelmente devido a fatores como difusão intrapartícula, tamanho de poro e interações químicas entre o glifosato e o material adsorvente. Além disso, as concentrações iniciais do adsorvato podem influenciar na velocidade do processo.

Os modelos de cinética de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, Elovich, difusão intrapartícula de Weber-Morris e Avrami foram aplicados para caracterizar a cinética de adsorção (parâmetros de ajuste,  $r^2$  e  $\chi^2$  mostrados na Tabela 5). De acordo com o valor do coeficiente de determinação ( $r^2$ ) e do qui-quadrado ( $\chi^2$ ) obtidos, o modelo que melhor se ajustou ao processo foi o de modelo de Avrami. O modelo cinético de Avrami descreve reações de ordens fracionárias, sugerindo que os processos de interação sofrem mudanças no mecanismo e na velocidade de reação durante o tempo analisado (OLIVEIRA; SILVA; VIANA, 2013). Esta observação de alteração no mecanismo pode estar relacionada à heterogeneidade na energia de adsorção de glifosato na superfície do material, característica percebida no estudo de equilíbrio, do qual teve-se ajuste melhor com o modelo de Freundlich do que com o modelo de Langmuir. Segundo Elbanna *et al.* (2024) este modelo foca na mudança geral na fração de sítios de adsorção ocupados ao longo do tempo. Ele é baseado na teoria de nucleação e crescimento, assumindo que a adsorção ocorre através de um processo de nucleação aleatória e crescimento de adsorvato na superfície.

Para avaliar os parâmetros dos modelos ajustados, comparou-se com trabalhos da literatura de adsorção de glifosato em diferentes materiais, apresentados na Tabela 6. Observa-se que os modelos cinéticos aplicados demonstraram variações significativas nos parâmetros. A cinética de pseudo-primeira ordem apresentou valores de  $q_e$  variando de  $0,7669 \text{ mg g}^{-1}$  para carvão ativado de casca de coco até  $138,73 \text{ mg g}^{-1}$  para carvão ativado com nanoprata, sendo que o fumo teve um valor próximo aos de materiais sintéticos, como zeólita NaY e carvão ativado de casca de coco. Já a cinética de pseudo-segunda ordem apresentou melhor ajuste na maioria dos casos, com  $q_e$  variando de  $0,7669 \text{ mg g}^{-1}$  (carvão ativado de casca de coco) a  $130,12 \text{ mg g}^{-1}$  (carvão ativado com nanoprata). Embora os modelos pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem não tenham resultado nos melhores ajustes, os parâmetros  $k_1$  e  $k_2$  estão acima dos estudos

comparativos, com exceção do trabalho que utilizou carvão ativado com nanoprata como adsorvente de glifosato, indicando uma cinética de alta velocidade.

O modelo de Elovich foi aplicado para alguns adsorventes, apresentando parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$  distintos, com valores de  $\alpha$  variando de 0,1389 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> para nanotubo de carbono a 7,9974 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> para biocarvão de casca de arroz e  $\beta$  variando de 0,08848 g mg<sup>-1</sup> para nanotubo de carbono e 2,55 g mg<sup>-1</sup> para zeólita NaY. Para o fumo  $\alpha$  e  $\beta$  foram 231,24 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup> e 5,02 g mg<sup>-1</sup>, respectivamente, ou seja, ambos acima dos demais trabalhos. Segundo Zambotti *et al.* (2023),  $\alpha$  e  $\beta$  representam a taxa de adsorção inicial e a taxa de dessorção, respectivamente. Com este entendimento, pode-se dizer que a cinética da adsorção de glifosato no fumo é de alta taxa (velocidade) para a concentração estudada, corroborando com os valores dos parâmetros de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, embora estes modelos não tenham sido os de melhor ajuste.

Em relação ao modelo de Weber-Morris, o valor de  $k_{dif}$  variou entre 0,1013 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-0,5</sup> para zeólita NaY e 8,034 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-0,5</sup> para carvão ativado com nanoprata, e para o fumo obteve-se 0,18 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-0,5</sup>. Para a constante C, o valor ficou entre 1,5 e 45 mg g<sup>-1</sup> nos demais estudos e para o fumo o valor foi de 1,01 mg g<sup>-1</sup>. Segundo Silva *et al.* (2018) o valor de C está relacionado com a espessura do filme de solvente ao redor do adsorvente: quanto maior C, maior o efeito da difusão intrafilme na taxa de adsorção; valores próximos de zero sugerem controle por difusão intraporo, onde a porosidade da superfície é determinante. O parâmetro  $k_{dif}$  é o coeficiente de difusão intrapartícula (SEN e MONDAL, 2021).

Dos estudos encontrados para remoção de glifosato, o modelo de Avrami foi ajustado somente no trabalho realizado com nanotubos de carbono, com valores de  $q_e$ ,  $k_{av}$  e  $n_{av}$  equivalente a 20,06 mg g<sup>-1</sup>, 0,2043 min<sup>-1</sup> e 0,1503, respectivamente (estas constantes do modelo de Avrami foram omitidas da Tabela 6 para melhorar a visualização da mesma, pois trata-se de um só estudo). Os valores de  $q_e$ ,  $k_{av}$  e  $n_{av}$  para o fumo foram de 7,48 mg g<sup>-1</sup>, 0,20 min<sup>-1</sup> e 0,14, respectivamente. Onde  $n_{av}$  é o número adimensional de Avrami e  $k_{av}$  é a constante de taxa de Avrami (ELBANNA *et al.*, 2024). Segundo Shirzad e Viney (2023), quanto maior o valor de  $k_{av}$ , mais rápido o processo de adsorção atinge o equilíbrio. O valor de  $n_{av}$  pode fornecer informações sobre o mecanismo de adsorção, como uma tendência à mudança de superfície ao longo do tempo ou a expansão do número de sítios de adsorção.

Tabela 5: Comparação dos modelos cinéticos: Parâmetros, coeficiente de determinação ( $r^2$ ) e qui-quadrado ( $\chi^2$ ).

| Modelos cinéticos     | Parâmetros das equações                                    |        | r <sup>2</sup> | χ <sup>2</sup> |
|-----------------------|------------------------------------------------------------|--------|----------------|----------------|
| Pseudo-primeira ordem | q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )                       | 2,07   | 0,53           | 9,65           |
|                       | k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )                        | 0,81   |                |                |
| Pseudo-segunda ordem  | q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )                       | 2,11   | 0,58           | 4,27           |
|                       | k <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )     | 0,85   |                |                |
| Elovich               | α (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )                  | 231,24 | 0,72           | 1,41           |
|                       | β (g mg <sup>-1</sup> )                                    | 5,02   |                |                |
| Weber-Morris          | k <sub>dif</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0,5</sup> ) | 0,18   | 0,50           | 2,62           |
|                       | C (mg g <sup>-1</sup> )                                    | 1,01   |                |                |
| Avrami                | q <sub>e</sub> (mg g <sup>-1</sup> )                       | 7,48   | 0,73           | 1,34           |
|                       | k <sub>av</sub> (min <sup>-1</sup> )                       | 0,20   |                |                |
|                       | n <sub>av</sub>                                            | 0,14   |                |                |

Tabela 6: Parâmetros de modelagem da cinética de adsorção para diferentes materiais adsorventes na remoção de glifosato.

| Modelos cinéticos            | Pseudo-primeira ordem          |                               |        | Pseudo-segunda ordem           |                                                  |        | Elovich                                             |                                  |        | Difusão intrapartícula de Weber-Morris                 |                            |        | Referências                        |
|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------|--------------------------------|--------------------------------------------------|--------|-----------------------------------------------------|----------------------------------|--------|--------------------------------------------------------|----------------------------|--------|------------------------------------|
|                              | $Q_e$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | $K_1$<br>(min <sup>-1</sup> ) | $r^2$  | $Q_e$<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | $K_2$<br>(g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | $r^2$  | $\alpha$<br>(mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | $\beta$<br>(g mg <sup>-1</sup> ) | $r^2$  | $k_{dif}$<br>(mg g <sup>-1</sup> min <sup>-0.5</sup> ) | C<br>(mg g <sup>-1</sup> ) | $r^2$  |                                    |
| Argila-biocarvão             | 24,749                         | 0,025                         | 0,987  | 41,010                         | 0,002                                            | 0,999  |                                                     |                                  |        |                                                        |                            |        | (Rallet <i>et al.</i> , 2022)      |
| Zeólita 4A-CuSO <sub>4</sub> | 30,33                          | 0,05187                       | 0,9755 | 32,50                          | 0,00329                                          | 0,9924 |                                                     |                                  |        |                                                        |                            |        | (Zavareh <i>et al.</i> , 2018)     |
| Carvão ativado com nanoprata | 138,73                         | 0,038                         | 0,5767 | 130,12                         | 0,934                                            | 0,9983 |                                                     |                                  |        | 8,034                                                  | 45,667                     | 0,8671 | (Sen e Mondal, 2021)               |
| Biocarvão da casca de arroz  | 31,555                         | 0,0318                        | 0,9723 | 35,7057                        | 0,0013                                           | 0,8984 | 7,9974                                              | 0,1732                           | 0,7922 |                                                        |                            |        | (Herath <i>et al.</i> , 2016)      |
| Biocarvão lenhoso            | 19,812                         | 0,038                         | 0,940  | 22,774                         | 0,002                                            | 0,983  | 2,170                                               | 0,215                            | 0,873  |                                                        |                            |        | (Mayakaduwa, <i>et al.</i> , 2016) |

|                                 |             |             |             |             |             |             |               |             |             |             |             |             |                    |                                  |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------------|----------------------------------|
| Nanotubo de carbono             | 20,07       | 0,03067     | 0,9982      | 24,49       | 0,001297    | 0,996       | 0,1389        | 0,0884      | 0,7803      |             |             |             |                    | (Diel <i>et al.</i> , 2022)      |
| Zeólita NaY                     | 1,47        | 0,018       | 0,8581      | 2,80        | 0,0238      | 0,9942      | 2,81          | 2,55        | 0,9696      | 0,1013      | 1,5125      | 0,9853      |                    | (Sophiphun <i>et al.</i> , 2022) |
| Carvão ativado de casca de coco | 0,7669      | 0,1114      | 0,9897      | 0,7669      | 0,5812      | 0,9976      |               |             |             |             |             |             |                    | (Herath <i>et al.</i> , 2019)    |
| Biocarvão de madeira            | 0,8664      | 0,1471      | 0,9782      | 0,8664      | 0,1581      | 0,9997      |               |             |             |             |             |             |                    | (Herath <i>et al.</i> , 2019)    |
| <b>Fumo</b>                     | <b>2,07</b> | <b>0,81</b> | <b>0,53</b> | <b>2,11</b> | <b>0,85</b> | <b>0,58</b> | <b>231,24</b> | <b>5,02</b> | <b>0,72</b> | <b>0,18</b> | <b>1,01</b> | <b>0,50</b> | <b>Este estudo</b> |                                  |

---

### Isotermas (fumo sem tratamento)

As isotermas de adsorção descrevem a distribuição do soluto entre a fase líquida e a fase sólida em equilíbrio, auxiliando a entender a capacidade de adsorção do material em diferentes concentrações. A Figura 11 apresenta os resultados experimentais do estudo de equilíbrio de adsorção de glifosato pelo fumo, bem como os modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, BET e Temkin, aplicados para caracterizar a isoterma. Na Tabela 7 constam os valores de remoção obtidos na faixa de concentração estudada. Parâmetros de ajuste dos modelos,  $r^2$  e  $\chi^2$  são mostrados na Tabela 8 da sequência.

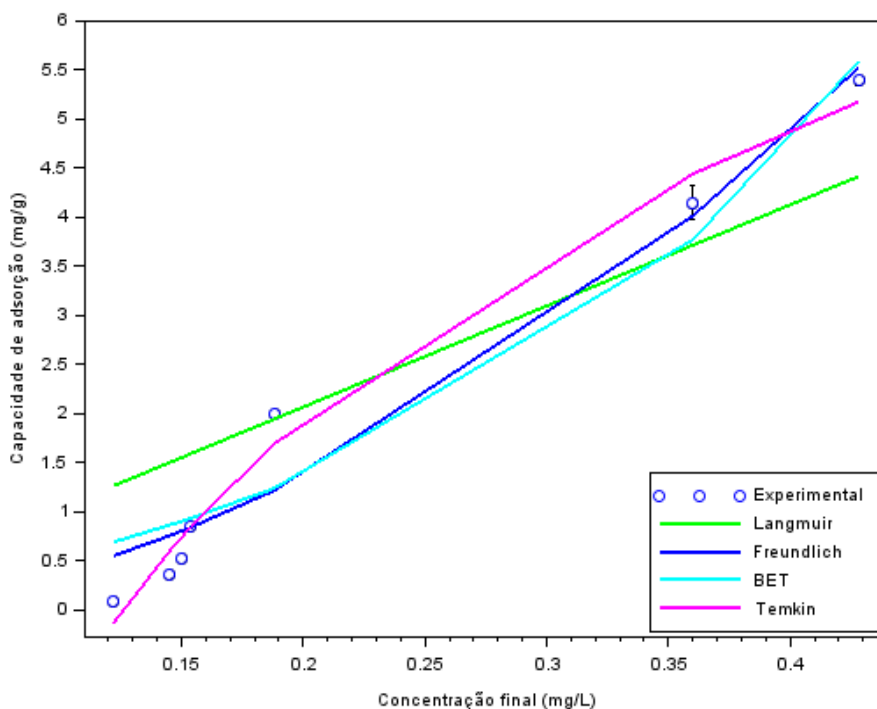


Figura 11: Dados cinéticos experimentais e modelos de taxa ajustados. Tempo de contato 24 h, agitação a 145 rpm, relação m/v da solução de 1,25 g L<sup>-1</sup> (0,05g fumo / 40 mL solução de glifosato), temperatura de 25 °C e concentração inicial de glifosato de 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,5; 5,0 e 7,5 mg L<sup>-1</sup>.

Pela Figura 11 pode-se observar que a capacidade de adsorção apresenta aumento contínuo para a faixa de concentração estudada, sem comportamento ou tendência a uma saturação. Outro aspecto constatado é em relação ao formato do gráfico, que aparentemente se altera, sendo côncavo até aproximadamente 0,2 mg L<sup>-1</sup> e depois convexo até o final da faixa de concentração avaliada (ou seja, em formato de “S”). É importante salientar que a concentração de estudo foi definida em função dos limites de glifosato em legislação, permitindo desta forma direcionar o estudo para avaliar a

aplicação prática do fumo para remoção e atendimento à qualidade das águas.

Tabela 7: Valores experimentais.

|                                               |       |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Concentração inicial<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | 0,25  | 0,5   | 1,0   | 1,5   | 2,5   | 5,0   | 7,5   |
| Concentração final<br>(mg L <sup>-1</sup> )   | 0,122 | 0,145 | 0,159 | 0,154 | 0,188 | 0,360 | 0,428 |
| q <sub>e</sub><br>(mg g <sup>-1</sup> )       | 0,085 | 0,347 | 0,524 | 0,849 | 1,987 | 4,150 | 5,391 |
| Remoção (%)                                   | 46,58 | 75,00 | 80,51 | 87,30 | 92,97 | 93,57 | 94,03 |

Conforme os valores apresentados na Tabela 7, a capacidade máxima de adsorção do glifosato pelo fumo na faixa de concentração avaliada foi de 5,39 mg g<sup>-1</sup>, atingindo 94,03% de remoção e concentração final inferior aos limites de legislação para potabilidade da água.

Tabela 8: Comparação dos modelos isotérmicos: Parâmetros, coeficiente de determinação (r<sup>2</sup>) e qui-quadrado (χ<sup>2</sup>).

| <b>Modelos isotérmicos</b> | <b>Parâmetros das equações</b>                                             | <b>r<sup>2</sup></b> | <b>χ<sup>2</sup></b> |
|----------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------|----------------------|
| Langmuir                   | q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )                                       | 259,98               | 0,78                 |
|                            | K <sub>l</sub> (L mg <sup>-1</sup> )                                       | 0,04                 | 3,38                 |
| Freundlich                 | K <sub>f</sub> (mg g <sup>-1</sup> (mg L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup> ) | 26,38                | 0,96                 |
|                            | n                                                                          | 7,00                 | 1,26                 |
| BET                        | q <sub>bet</sub> (mg g <sup>-1</sup> )                                     | 167,27               | 0,94                 |
|                            | K <sub>1</sub> (L mg <sup>-1</sup> )                                       | 0,03                 | 1,55                 |
|                            | K <sub>2</sub> (L mg <sup>-1</sup> )                                       | 0,99                 |                      |
| Temkin                     | b                                                                          | 4,24                 | 0,99                 |
|                            | A (L mg <sup>-1</sup> )                                                    | 7,93                 | 0,24                 |

Considerando os parâmetros de ajuste do presente trabalho (Tabela 8), pode-se dizer que os modelos de isothermas de Temkin, Freundlich e BET se ajustaram melhor aos

dados do que a isoterma de Langmuir. Os valores calculados do  $r^2$  (0,99) e  $\chi^2$  (0,24) mostram que o modelo de Temkin se ajustou melhor à adsorção de glifosato no fumo. O ajuste da isoterma de Temkin sugere que a adsorção de glifosato foi controlada pela interação eletrostática e adsorção química.

A capacidade máxima de adsorção,  $q_m$ , foi calculada em 259,98 mg g<sup>-1</sup> usando o modelo de Langmuir. Porém, o modelo de Langmuir foi o que obteve o menor valor de  $r^2$  e maior valor de  $\chi^2$  observado, o que sugere que o adsorvente não tem superfície homogênea e nem se trata de composto em monocamada. A comparação entre os parâmetros dos modelos isotérmicos do presente estudo e os valores encontrados na literatura revela diferenças significativas na capacidade máxima de adsorção ( $q_{\text{emax}}$ ), bem como nos coeficientes das equações. No modelo de Langmuir, o presente estudo obteve um  $q_{\text{emax}}$  de 259,98 mg g<sup>-1</sup> e um coeficiente  $K_L$  de 0,04 L mg<sup>-1</sup>, com  $r^2$  de 0,78. Esses valores contrastam com os reportados na literatura onde os valores de  $q_{\text{emax}}$  não passaram de 150 mg g<sup>-1</sup> mas com os  $r^2$  maiores do que o do presente estudo, exceto carvão ativado de casca de coco e biocarvão de madeira ( $r^2$  de 0,061 e 0,124, respectivamente).

Por meio do ajuste do modelo de Freundlich, o presente estudo encontrou um valor de  $K_f$  de 26,38 mg g<sup>-1</sup> (mg L<sup>-1</sup>)<sup>-1/n</sup> e um valor de  $n$  de 7,00, com  $r^2$  de 0,96. Os valores de  $K_f$  referem-se à capacidade de adsorção dos adsorventes (SEN e MONDAL, 2021). Comparando com a literatura, os valores de  $K_f$  variaram amplamente entre os diferentes adsorventes, como o carvão ativado com nanoprata, que apresentou  $K_f$  de 188,96 mg g<sup>-1</sup> (mg L<sup>-1</sup>)<sup>-1/n</sup>, e o carvão ativado de casca de coco e biocarvão de madeira que teve um  $K_f$  de 0,0941 mg g<sup>-1</sup> (mg L<sup>-1</sup>)<sup>-1/n</sup> e 0,2558 mg g<sup>-1</sup> (mg L<sup>-1</sup>)<sup>-1/n</sup>, respectivamente. O presente trabalho apresentou valor de  $K_f$  semelhante aos materiais de biocarvão de casca de arroz (21,66 mg g<sup>-1</sup> (mg L<sup>-1</sup>)<sup>-1/n</sup>) e resíduo de tratamento de água (30,116 mg g<sup>-1</sup> (mg L<sup>-1</sup>)<sup>-1/n</sup>), mas com o parâmetro  $n$  divergindo (2,45 e 0,264). O valor do parâmetro  $n$  da literatura, que reflete a intensidade da adsorção, variou entre 0,264 e 8,227, sendo que o material do presente estudo se situou dentro dessa faixa. O valor da constante de Freundlich ( $n$ ) maior que 1 e menor que 10 do presente trabalho ( $n=7,00$  conforme Tabela 8), indica condições favoráveis e uma heterogeneidade no processo de adsorção do glifosato (SEN e MONDAL, 2021; ZAVAREH; FARROKHZAD; DARVISHI, 2018). Os valores mencionados da literatura se encontram na Tabela 9 da sequência, bem como a referência de cada estudo.

Para o modelo BET a capacidade máxima de adsorção,  $q_{\text{BET}}$ , foi calculada em 167,27 mg g<sup>-1</sup>, com coeficientes  $K_1$  e  $K_2$  de 0,03 e 0,99, respectivamente, e um ajuste  $r^2$

de 0,94. No entanto, os valores de BET para adsorção de glifosato são escassos na literatura analisada, dificultando uma comparação mais detalhada.

Apesar de BET e Langmuir não terem apresentado os melhores ajustes dos modelos, os valores dos parâmetros  $q_{\text{BET}}$  e  $q_m$  informam uma elevada capacidade de adsorção, comparando-se com trabalhos realizados utilizando glifosato.

No modelo de Temkin, os parâmetros obtidos no presente estudo foram  $b$  de 4,24 J mol<sup>-1</sup> e  $A$  de 7,93 L g<sup>-1</sup>, com  $r^2$  de 0,99. Esses valores se diferenciam dos reportados na literatura, onde o parâmetro  $b$  variou entre 1,788 J mol<sup>-1</sup> e 116,977 J mol<sup>-1</sup>, enquanto  $A$  oscilou entre 0,1242 e 5,781 L g<sup>-1</sup>. Esses resultados indicam que o material utilizado no presente estudo apresenta um desempenho superior à maioria dos adsorventes analisados na literatura, sugerindo um potencial promissor para a remoção do contaminante avaliado.

Tabela 9: Parâmetros de modelagem das isotermas de adsorção para diferentes materiais adsorventes na remoção de glifosato.

| Materiais adsorventes           | Langmuir                                    |                                 |             | Freundlich                                                |             |             | Temkin                         |                              |             | Referências                        |
|---------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------|-------------|-----------------------------------------------------------|-------------|-------------|--------------------------------|------------------------------|-------------|------------------------------------|
|                                 | $Q_{\text{emax}}$<br>( $\text{mg g}^{-1}$ ) | $K_L$<br>( $\text{L mg}^{-1}$ ) | $r^2$       | $K_f$<br>( $\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$ ) | $n$         | $r^2$       | $B$<br>( $\text{J mol}^{-1}$ ) | $A$<br>( $\text{L g}^{-1}$ ) | $r^2$       |                                    |
| Argila-biocarvão                | 2,712                                       | 22,148                          | 0,993       | 5,913                                                     | 2,045       | 0,928       | 13,812                         | 0,396                        | 0,983       | (Rallet <i>et al.</i> , 2022)      |
| Zeólita 4A-CuSO <sub>4</sub>    | 121,70                                      | 0,00933                         | 0,997       | 2,114                                                     | 1,349       | 0,996       | 116,977                        | 0,1242                       | 0,983       | (Zavareh <i>et al.</i> , 2018)     |
| Carvão ativado com nanoprata    | 149,25                                      | 0,85                            | 0,899       | 188,96                                                    | 8,227       | 0,999       | 95,38                          | 5,781                        | 0,867       | (Sen e Mondal, 2021)               |
| Biocarvão da casca de arroz     | 123,03                                      | 0,0892                          | 0,935       | 21,66                                                     | 2,45        | 0,983       | -                              | -                            | -           | (Herath <i>et al.</i> , 2016)      |
| Biocarvão lenhoso               | 44,01                                       | 0,088                           | 0,91        | 7,27                                                      | 0,406       | 0,96        | 1,788                          | 1,0                          | 0,92        | (Mayakaduwa, <i>et al.</i> , 2016) |
| Resíduo de tratamento água      | 113,636                                     | 0,096                           | 0,999       | 30,116                                                    | 0,264       | 0,885       | 18,698                         | 2,200                        | 0,9534      | (Hu <i>et al.</i> , 2011)          |
| Carvão ativado de casca de coco | 1,0549                                      | 0,0861                          | 0,061       | 0,0941                                                    | 1,0873      | 0,811       | -                              | -                            | -           | (Herath <i>et al.</i> , 2019)      |
| Biocarvão de madeira            | 1,1645                                      | 0,0451                          | 0,124       | 0,2558                                                    | 0,9772      | 0,9567      | -                              | -                            | -           | (Herath <i>et al.</i> , 2019)      |
| <b>Fumo</b>                     | <b>259,98</b>                               | <b>0,04</b>                     | <b>0,78</b> | <b>26,38</b>                                              | <b>7,00</b> | <b>0,96</b> | <b>4,24</b>                    | <b>7,93</b>                  | <b>0,99</b> | <b>Este estudo</b>                 |

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo demonstraram que a adsorção do glifosato por materiais naturais e resíduos industriais modificados é uma alternativa viável e eficiente para a remoção desses contaminantes de soluções aquosas. Dentre os materiais testados, o fumo de filtro manga apresentou a maior capacidade de adsorção, sendo selecionado para os estudos de dosagem, cinética e isoterma. O estudo apresentou remoções maiores que 95% para o herbicida. A análise cinética indicou que o equilíbrio de adsorção é atingido dentro de 8 horas e os dados ajustaram-se melhor ao modelo de Avrami. O estudo de equilíbrio resultou em uma capacidade máxima de 5,39 mg g<sup>-1</sup> e os dados das isotermas ajustaram-se melhor ao modelo de Temkin. Além disso, o método analítico baseado na derivatização e posterior análise por LC-MS mostrou-se adequado para quantificação do glifosato, garantindo confiabilidade nos resultados obtidos. Dessa forma, este estudo contribui para o desenvolvimento de estratégias sustentáveis de tratamento de águas contaminadas por glifosato, utilizando materiais de baixo custo e fácil obtenção.

## REFERÊNCIAS

AGILENT TECHNOLOGIES. *Agilent ZORBAX HILIC Plus HPLC Columns Data Sheet*. Disponível em: <https://www.agilent.com/Library/datasheets/Public/820114-001.pdf>. Acesso em: 29 jan. 2025.

AHMAD, Jawad *et al.* Waste Foundry Sand in Concrete Production Instead of Natural River Sand: a review. **Materials**, [S.L.], v. 15, n. 7, p. 2365, 23 mar. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma15072365>.

ALBUQUERQUE, A. F. *et al.* Pesticides in Brazilian freshwaters: a critical review. **Environmental Science: Processes & Impacts**, [S.L.], v. 18, n. 7, p. 779-787, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6em00268d>.

AMARANTE JUNIOR, Ozelito Possidônio de *et al.* Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, [S.L.], v. 25, n. 4, p. 589-593, jul. 2002. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422002000400014>.

ANDRUNIK, Magdalena; BAJDA, Tomasz. Removal of Pesticides from Waters by Adsorption: comparison between synthetic zeolites and mesoporous silica materials. a review. **Materials**, [S.L.], v. 14, n. 13, p. 3532, 24 jun. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ma14133532>.

**ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO (ABIFA)**. Indústria brasileira de fundição registra produção de 2,79 milhões de toneladas em 2024. Disponível em: <https://abifa.org.br/site/fundicao-registra-alta-de-34-em-2024/>. Acesso em: 6 fev. 2025.

AUSTRALIA. National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council. Australian Drinking Water Guidelines Paper 6 National Water Quality Management Strategy-Updated March 2021. Canberra, 2011. 1170 p.

**BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (BNDES)**. Indústria de fundição: situação atual e perspectivas. Rio de Janeiro: BNDES, 2010. Disponível em: [https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1721/2/A%20BS%2033%20Ind%C3%BAstria%20de%20fundi%C3%A7%C3%A3o%20-%20situa%C3%A7%C3%A3o%20atual%20e%20perspectivas\\_P.pdf](https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/1721/2/A%20BS%2033%20Ind%C3%BAstria%20de%20fundi%C3%A7%C3%A3o%20-%20situa%C3%A7%C3%A3o%20atual%20e%20perspectivas_P.pdf). Acesso em: 6 fev. 2025.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 mar. 2005.

BRASIL. **Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)**. Resolução nº 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 7 abr. 2008.

BRASIL. **Ministério da Saúde**. Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021. Estabelece os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. *Diário Oficial da União*, Brasília, DF, 7 mai. 2021.

BRASIL. **Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental**. Nota Técnica nº 23, de 10 de setembro de 2018. Diretrizes para avaliação da presença de agrotóxicos na água para consumo humano. Brasília, DF, 2018.

BRASIL. Secretaria da Saúde do Estado do Rio Grande do Sul. Centro Estadual de Vigilância em Saúde. *Comportamento ambiental do glifosato*. Porto Alegre: CEVS, 2010. Disponível em: <https://www.cevs.rs.gov.br/upload/arquivos/201712/06131757-comportamento-ambiental-do-glifosato.pdf>. Acesso em: 30 jan. 2025.

BROWN, Alistair K.; FARENHORST, Annemieke. Quantitation of glyphosate, glufosinate, and AMPA in drinking water and surface waters using direct injection and charged-surface ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Chemosphere**, [S.L.], v. 349, p. 140924, fev. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140924>.

CANADA. Health Canada. Guidelines for Canadian Drinking Water Quality—Summary Table. Ottawa, 2020.

CARRETTA, Laura et al. A new rapid procedure for simultaneous determination of glyphosate and AMPA in water at sub µg/L level. **Journal Of Chromatography A**, [S.L.], v. 1600, p. 65-72, ago. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2019.04.047>.

COELHO, Edumar Ramos Cabral; REIS, Dariene Patricia. Ultrafiltração na remoção de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas de abastecimento. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S.L.], v. 26, n. 5, p. 837-843, out. 2021. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-415220200101>.

COUPE, Richard H; CAPEL, Paul D. Trends in pesticide use on soybean, corn and cotton since the introduction of major genetically modified crops in the United States. **Pest Management Science**, [S.L.], v. 72, n. 5, p. 1013-1022, 10 ago. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ps.4082>.

DAMIANI, Sandra *et al.* Water and sediment pesticide contamination on indigenous lands surrounded by oil palm plantations in the Brazilian Amazon. **Heliyon**, [S.L.], v. 9, n. 10, p. 19920, out. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e19920>.

**DELGADO, Juliano.** Síntese de materiais adsorventes a partir do resíduo de fundição. 2021. Disponível em: <https://riut.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/25364/1/sintesemateriaisresiduofundicao.pdf>. Acesso em: 6 fev. 2025.

DEMONTE, Luisina Delma *et al.* Determination of glyphosate, AMPA and glufosinate in dairy farm water from Argentina using a simplified UHPLC-MS/MS method. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 645, p. 34-43, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.340>.

DIEL, Júlia C. *et al.* New insights into glyphosate adsorption on modified carbon nanotubes via green synthesis: statistical physical modeling and steric and energetic interpretations. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 431, p. 134095, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2021.134095>.

ELBANNA, Esraa Salah *et al.* Nano clinoptilolite zeolite as a sustainable adsorbent for dyes removal: adsorption and computational mechanistic studies. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 409, p. 125538, set. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2024.125538>.

FERRAZZO, Suéllen Tonatto *et al.* Metal encapsulation of waste foundry sand stabilized with alkali-activated binder: batch and column leaching tests. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 348, p. 119287, dez. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119287>.

GEORGIN, Jordana *et al.* Recent advances in removing glyphosate herbicide and its aminomethylphosphonic acid metabolite in water. **Journal Of Molecular Liquids**, [S.L.], v. 402, p. 124786, maio 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124786>.

GHAVAMIFAR, Sara *et al.* Can calcite play a role in the adsorption of glyphosate? A comparative study with a new challenge. **Chemosphere**, [S.L.], v. 311, p. 136922, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136922>.

HAYFRON, Justice; JÄÄSKELÄINEN, Sirpa; TETTEH, Samuel. Synthesis of zeolite from rice husk ash and kaolinite clay for the removal of methylene blue from aqueous solution. **Heliyon**, [S.L.], v. 11, n. 1, p. 41325, jan. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e41325>.

HERATH, Gayana Anjali Dissanayake; POH, Leong Soon; NG, Wun Jern. Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology. **Chemosphere**, [S.L.], v. 227, p. 533-540, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.078>.

HERATH, Indika *et al.* Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 225, p. 280-288, maio 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.01.017>.

HERNÁNDEZ-ALOMIA, Fernanda; BALLESTEROS, Isabel; CASTILLEJO, Pablo. Bioremediation potential of glyphosate-degrading microorganisms in eutrophicated Ecuadorian water bodies. **Saudi Journal Of Biological Sciences**, [S.L.], v. 29, n. 3, p. 1550-1558, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.11.013>.

HU, Y. S., ZHAO, Y. Q., SOROHAN, B. Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. **Desalination**, v. 271, n. 1-3, p. 150-156, 2011. Doi: 10.1016/j.desal.2010.12.014.

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.

Ji, Rui *et al.* A review of metallurgical slag for efficient wastewater treatment: pretreatment, performance and mechanism. **Journal Of Cleaner Production**, [S.L.], v. 380, p. 135076, dez. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.135076>.

KIM, Hyunsoo *et al.* Removal of Methyl Red from Aqueous Solution Using Polyethyleneimine Crosslinked Alginate Beads with Waste Foundry Dust as a Magnetic Material. **International**

**Journal Of Environmental Research And Public Health**, [S.L.], v. 19, n. 15, p. 9030, 25 jul. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph19159030>.

LEANDRO-SILVA, Emerson *et al.* Aplicação dos modelos de Langmuir e Freundlich no estudo da casca de banana como bioadsorvente de cobre (II) em meio aquoso. **Matéria (Rio de Janeiro)**, [S.L.], v. 25, n. 2, p. 1-1, fev. 2020. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620200002.1056>.

LIU, Guofei *et al.* A review on the industrial waste based adsorbents for the removal of pollutants from water: modification methods and adsorption study. **Resources, Environment And Sustainability**, [S.L.], v. 19, p. 100183, mar. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resenv.2024.100183>.

LIU, Ting *et al.* Structural characteristics of biochars made from different parts of corn straw and their adsorption performances for methylene blue. **Journal Of Water Process Engineering**, [S.L.], v. 68, p. 106562, dez. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106562>.

LUO, Xubiao *et al.* Adsorption of As (III) and As (V) from water using magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-reduced graphite oxide-MnO<sub>2</sub> nanocomposites. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 187, p. 45-52, abr. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.073>.

MA, Mengyu *et al.* A novel slag composite for the adsorption of heavy metals: preparation, characterization and mechanisms. **Environmental Research**, [S.L.], v. 216, p. 114442, jan. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2022.114442>.

MARTIN-REINA, Jose *et al.* Validation of a simple method for the determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in human urine by UPLC-MS/MS. **Microchemical Journal**, [S.L.], v. 170, p. 106760, nov. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2021.106760>. MAYAKADUWA, S. S., KUMARATHILAKA, P., HERATH, I., et al. Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. **Chemosphere**, v. 144, p. 2516-2521, 2016. Doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.07.080. MENG, Wenchao *et al.* Ferrihydrite-loaded water hyacinth-derived biochar for efficient removal of glyphosate from aqueous solution. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 30, n. 20, p. 57410-57422, 25 mar. 2023. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-023-26612-2>.

MILOJEVIĆ-RAKIĆ, Maja *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, nov. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2013.06.025>.

MOHAMMED, Dauda *et al.* Sulfamic acid functionalized slag for effective removal of organic dye and toxic metal from the aqueous samples. **Chinese Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 33, p. 306-318, maio 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2020.08.047>.

MYERS, S. S. *et al.* Climate Change and Global Food Systems: Potential Impacts on Food Security and Undernutrition. **Annual Review of Public Health**, [s. l.], v. 38, n. Volume 38, 2017, p. 259–277, 2017. <https://doi.org/10.1146/annurev-publhealth-031816-044356>.

NARGIS, Farzana *et al.* Highly Efficient and Low-Cost Clay-Based Adsorbent for Glyphosate Removal from Contaminated Water. **Chemical Engineering & Technology**, [S.L.], v. 45, n. 2, p. 340-347, 12 jan. 2022. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.202100437>.

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

NUNES, Rafaella Ferreira Nascimento *et al.* Glyphosate contamination of drinking water and the occurrence of oxidative stress: exposure assessment to rural brazilian populations. **Environmental Toxicology And Pharmacology**, [S.L.], v. 108, p. 104476, jun. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2024.104476>.

OGUNBIYI, Olutobi Daniel *et al.* Glyphosate-based herbicide: impacts, detection, and removal strategies in environmental samples. **Groundwater For Sustainable Development**, [S.L.], v. 22, p. 100961, ago. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gsd.2023.100961>.

OLIVEIRA, S. P.; SILVA, W. L. L.; VIANA, R. R.. Avaliação da capacidade de adsorção do corante azul de metileno em soluções aquosas em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio. **Cerâmica**, [S.L.], v. 59, n. 350, p. 338-344, jun. 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0366-69132013000200021>.

PEREIRA, Hercules Abie *et al.* Adsorbents for glyphosate removal in contaminated waters: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [S.L.], v. 19, n. 2, p. 1525-1543, 26 out. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-020-01108-4>.

PEREIRA, Nuria *et al.* Mechanical, microstructural and electrical characterization of Portland cement mortars with foundry slags as sand replacement. **Journal Of Building Engineering**, [S.L.], v. 100, p. 111786, abr. 2025. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jobbe.2025.111786>.

**PHENOMENEX.** Column Care and Optimization Notes. Disponível em: <https://www.phenomenex.com/applications/single?appid=22767>. Acesso em: 29 jan. 2025.

PIRES, Nayara Luiz *et al.* 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**, [S.L.], v. 875, p. 162499, jun. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162499>.

RALLET, Danga *et al.* Synthesis of clay-biochar composite for glyphosate removal from aqueous solution. **Heliyon**, [S.L.], v. 8, n. 3, p. 09112, mar. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09112>.

REINKE, Karine. Determinação de resíduos de glifosato e ácido aminometilfosfônico em água empregando derivatização com FMOC-Cl e LC-MS/MS. 2020. 78 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2020. Disponível em: [https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/23049/DIS\\_PPGQUIMICA\\_2020\\_REINKE\\_KARINE.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/23049/DIS_PPGQUIMICA_2020_REINKE_KARINE.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Acesso em: 29 jan. 2025.

RHA, Sunwon; JO, Ho Young. Waste foundry dust (WFD) as a reactive material for removing As(III) and Cr(VI) from aqueous solutions. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 412, p. 125290, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125290>.

RIBEIRO, Bhrunna Tacauana *et al.* Contaminação de águas superficiais e subterrâneas por agrotóxicos. **Brazilian Journal Of Development**, [S.L.], v. 10, n. 6, p. 70510, 13 jun. 2024. South Florida Publishing LLC. <http://dx.doi.org/10.34117/bjdv10n6-037>.

SANTOS, Guilherme de Coimbra. *Uso de carvão ativado comercial na remoção de amins na flotação de minério de ferro*. 2017. 154 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) — Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/25145/1/TESE%20Guilherme%20de%20Coimbra%20Santos.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2025.

SARKAR, Chayan *et al.* Experimental and kinetic study of fluoride adsorption by Ni and Zn modified LD slag based geopolymer. **Chemical Engineering Research And Design**, [S.L.], v. 142, p. 165-175, fev. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2018.12.006>.

SEN, Kamalesh; MONDAL, Naba Kumar. Statistical optimization of glyphosate adsorption by silver nanoparticles loaded activated carbon: kinetics, isotherms and thermodynamics. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [S.L.], v. 16, p. 100547, dez. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100547>.

SEN, Kamalesh; MONDAL, Naba Kumar. Statistical physics modelling and density functional theory calculations for glyphosate adsorption using zinc oxide-doped activated carbon. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 136, p. 150-166, ago. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2024.02.003>.

SHIRZAD, Kiana; VINEY, Christopher. A critical review on applications of the Avrami equation beyond materials science. **Journal Of The Royal Society Interface**, [S.L.], v. 20, n. 203, p. 1-1, jun. 2023. The Royal Society. <http://dx.doi.org/10.1098/rsif.2023.0242>.

SILERIO-VÁZQUEZ, Felipe de J. *et al.* Glyphosate photocatalytic degradation: exploring trends, innovations and research gaps. **Journal Of Water Process Engineering**, [S.L.], v. 66, p. 105948, set. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105948>.

SILVA, J. E. *et al.* Estudo de cinética e equilíbrio de adsorção empregando a casca do coco modificada quimicamente para a remoção de Pb(II) de banho sintético. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 5, no prelo, 2018.

SILVA, L. A. *et al.* **Remoção de glifosato utilizando ozonização fotocatalítica com TiO<sub>2</sub>**. Universidade Federal de Goiás, 2020. Disponível em: [https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/140/o/REMO%C3%87%C3%83O\\_DE\\_GLIFOSATO\\_UTILIZANDO\\_OZONIZA%C3%87%C3%83O\\_FOTOCATAL%C3%8DTICA\\_COM\\_TiO2.pdf](https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/140/o/REMO%C3%87%C3%83O_DE_GLIFOSATO_UTILIZANDO_OZONIZA%C3%87%C3%83O_FOTOCATAL%C3%8DTICA_COM_TiO2.pdf). Acesso em: 30 jan. 2025.

SOARES, Dayane Fonseca; FARIA, Anízio Márcio; ROSA, André Henrique. Análise de risco de contaminação de águas subterrâneas por resíduos de agrotóxicos no município de Campo Novo do Parecis (MT), Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [S.L.], v. 22, n. 2, p. 277-284, 27 out. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522016139118>.

SOPHIPHUN, Onsulang *et al.* Synthesis and Characterization of Zeolite NaY and its Glyphosate Adsorption Capacity with Varying Iron Content. **Trends In Sciences**, [S.L.], v. 19,

n. 21, p. 6270, 1 nov. 2022. College of Graduate Studies, Walailak University. <http://dx.doi.org/10.48048/tis.2022.6270>.

TEODORO, Anderson Luiz; LEÃO, Versiane Albis. Recuperação de aminas, utilizadas na flotação de minério de ferro, utilizando-se zeólitas naturais. **Rem: Revista Escola de Minas**, [S.L.], v. 57, n. 3, p. 197-201, set. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0370-44672004000300010>.

TONI, Luís R. M. *et al.* Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**, [S.L.], v. 29, n. 4, p. 829-833, jul. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422006000400034>.

TRINH, Phuong B.; SCHÄFER, Andrea I.. Removal of glyphosate (GLY) and aminomethylphosphonic acid (AMPA) by ultrafiltration with permeate-side polymer-based spherical activated carbon (UF–PBSAC). **Water Research**, [S.L.], v. 250, p. 121021, fev. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2023.121021>.

TRINH, Phuong Bich; SCHÄFER, Andrea Iris. Adsorption of glyphosate and metabolite aminomethylphosphonic acid (AMPA) from water by polymer-based spherical activated carbon (PBSAC). **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 454, p. 131211, jul. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131211>.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). Agricultural chemical use: latest report. Washington, D.C.: USDA, 2022. Disponível em: <https://www.ers.usda.gov>. Acesso em: 30 jan. 2025.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). National Primary Drinking Water Regulations - EPA 816-F-09-004. Washington, D.C., 2009

VAN BRUGGEN, A.H.C. *et al.* Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 616-617, p. 255-268, mar. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.309>.

WANG, An *et al.* Utilizing different types of biomass materials to modify steel slag for the preparation of composite materials used in the adsorption and solidification of Pb in solutions and soil. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 914, p. 170023, mar. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.170023>.

WANG, J. *et al.* Study on the adsorption mechanism of ciprofloxacin in wastewater by modified fly ash under the coexistence of copper. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 114336, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114336>.

WANG, Mengqing *et al.* Synthesis of NaA zeolite from foundry dust and its adsorption capacity of ammonia. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 331, p. 117297, abr. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117297>.

WANG, Shizong *et al.* (Bio)degradation of glyphosate in water-sediment microcosms – A stable isotope co-labeling approach. **Water Research**, [S.L.], v. 99, p. 91-100, ago. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.041>.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Guidelines for Drinking-water Quality: fourth edition incorporating the first addendum. 4. ed. Geneva: World Health Organization, 2017. 631 p.

WU, Qisheng; ZHANG, Jie; WANG, Sen. Preparation and application of modified activated carbon for effective removal of phosphorus from glyphosate by-product salt. **Desalination And Water Treatment**, [S.L.], v. 313, p. 152-161, nov. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2023.30084>.

YAAH, Velma Beri Kimbi *et al.* Recent technologies for glyphosate removal from aqueous environment: a critical review. **Environmental Research**, [S.L.], v. 240, p. 117477, jan. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envres.2023.117477>.

YAMAGUCHI, Natalia Ueda; RUBIO, Andressa Jenifer; BERGAMASCO, Rosângela. Activated carbon loaded with manganese and iron for glyphosate adsorption: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [S.L.], v. 14, n. 6, p. 1, 4 nov. 2019. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrograficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.2414>.

YU, Peng *et al.* Insights into the glyphosate removal efficiency by using magnetic powder activated carbon composite. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 254, p. 117662, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117662>.

YUAN, Jiang *et al.* Removal of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from synthetic water by nanofiltration. **Environmental Technology**, [S.L.], v. 39, n. 11, p. 1384-1392, 19 jun. 2017. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2017.1329356>.

ZAMBOTTI, Andrea *et al.* Glyphosate adsorption performances of polymer-derived SiC/C aerogels. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 11, n. 3, p. 109771, jun. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2023.109771>.

ZAPAROLI, Munise *et al.* Biochar as a sustainable alternative for the use of residues from the processing of açaí and the removal of glyphosate. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 11, n. 6, p. 111162, dez. 2023. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2023.111162>.

ZAVAREH, Siamak; FARROKHZAD, Zahra; DARVISHI, Farshad. Modification of zeolite 4A for use as an adsorbent for glyphosate and as an antibacterial agent for water. **Ecotoxicology And Environmental Safety**, [S.L.], v. 155, p. 1-8, jul. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.02.043>.

ZGURZYNSKI, Mary I.; LUSHINGTON, Gerald H. Glyphosate impact on *Apis mellifera* navigation: a combined behavioral and cheminformatics study. *EC Pharmacology and Toxicology*, v. 7, n. 8, p. 806-824, 2019. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/334825683\\_Glyphosate\\_Impact\\_on\\_Apis\\_mellifera\\_Navigation\\_A\\_Combined\\_Behavioral\\_and\\_Cheminformatics\\_Study](https://www.researchgate.net/publication/334825683_Glyphosate_Impact_on_Apis_mellifera_Navigation_A_Combined_Behavioral_and_Cheminformatics_Study). Acesso em: 14 fev. 2025.

ZHANG, Qi *et al.* A global assessment of glyphosate and AMPA inputs into rivers: over half of the pollutants are from corn and soybean production. **Water Research**, [S.L.], v. 261, p. 121986, set. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2024.121986>.

ZHANG, Wenping *et al.* Complete biodegradation of glyphosate with microbial consortium YS622: structural analysis, biochemical pathways, and environmental bioremediation. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [S.L.], v. 12, n. 6, p. 114344, dez. 2024. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2024.114344>.

#### 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados deste estudo evidenciam a eficiência da utilização de materiais naturais e resíduos industriais modificados para a adsorção de glifosato em soluções aquosas. O fumo de filtro manga se destacou entre os materiais avaliados, apresentando a melhor capacidade de adsorção, sendo, portanto, escolhido para investigações mais aprofundadas em termos de dosagem, cinética e isothermas. Os testes de remoção mostraram resultados superiores a 95%, indicando a eficácia desse material na remoção do herbicida. A cinética de adsorção demonstrou que o equilíbrio é alcançado em até 8 horas, e os dados se ajustaram melhor ao modelo de Avrami. As isothermas de adsorção indicaram uma capacidade máxima de  $5,39 \text{ mg g}^{-1}$ , com melhor ajuste ao modelo de Temkin. Além disso, a metodologia de quantificação baseada na derivatização seguida de análise por LC-MS foi eficaz, garantindo precisão e confiabilidade nos dados obtidos. Este estudo, portanto, propõe uma alternativa promissora e de baixo custo para o tratamento de águas contaminadas com glifosato, utilizando materiais facilmente disponíveis e sustentáveis. Para pesquisas futuras, sugere-se o estudo termodinâmico e de regeneração do material, fornecendo mais informações sobre o comportamento do material. Além disso, experimentos de adsorção do glifosato em fumo em sistemas contínuos, como leitos fixos, são necessários para determinar curvas de ruptura e o tempo de saturação da coluna, visando a implementação prática desse método em escala real.

## 5 REFERÊNCIAS

AGROTÓXICO — INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER - INCA. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.gov.br/inca/pt-br/assuntos/causas-e-prevencao-do-cancer/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxico>. Acesso em: 21 out. 2023.

AMORIM, Antônia. **Métodos Cromatográficos**. [S. l.: s. n.], 2019. Disponível em: <https://educapes.capes.gov.br/bitstream/capes/559763/2/Livro%20M%C3%A9todos%20Cromatogr%C3%A1ficos.pdf>. Acesso em: 2 nov. 2023.

ANÁLISE LC/MS DE GLIFOSATO E METABÓLITOS EM COLUNA APHERA™ NH<sub>2</sub>, 2 MM DI. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/technical-documents/protocol/analytical-chemistry/small-molecule-hplc/lc-ms-analysis-of-glyphosate-and-metabolites-g1006845>. Acesso em: 29 out. 2023.

ANDRUNIK, Magdalena; SKALNY, Mateusz; BAJDA, Tomasz. 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. Disponível em: Acesso em: 9 jun. 2023.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FUNDIÇÃO (ABIFA). Indústria brasileira de fundição registra produção de 2,79 milhões de toneladas em 2024. Disponível em: <https://abifa.org.br/site/fundicao-registra-alta-de-34-em-2024/>. Acesso em: 6 fev. 2025.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10004: Classificação dos resíduos sólidos. Rio de Janeiro, 2004. 24 p. Disponível em: <https://www.abntcatalogo.com.br>. Acesso em: 22 fev. 2025.

AUSTRALIA. National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council. **Australian Drinking Water Guidelines Paper 6 National Water Quality Management Strategy-Updated March 2021**. Canberra, 2011. 1170 p.

BAKHTIARY, Somayeh; SHIRVANI, Mehran; SHARIATMADARI, Hossein. Characterization and 2,4-D adsorption of sepiolite nanofibers modified by N-cetylpyridinium cations. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 168, p. 30–36, 2013. Disponível em: Acesso em: 29 out. 2023.

BASSO, Cristiana *et al.* Impacts on human health and environment related to the use of pesticides: An integrative review. **Research, Society and Development**, [s. l.], v. 10, n. 8, p.

e43110817529–e43110817529, 2021. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/17529>. Acesso em: 22 out. 2023.

BISWAS, Bishwatma; GOEL, Sudha. Electrocoagulation and electrooxidation technologies for pesticide removal from water or wastewater: A review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 302, p. 134709, 2022. Disponível em: Acesso em: 20 fev. 2025.

BONANSEA, Rocío Inés *et al.* The Fate of Glyphosate and AMPA in a Freshwater Endorheic Basin: An Ecotoxicological Risk Assessment. **Toxics** **2018**, Vol. 6, Page 3, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 3, 2017. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2305-6304/6/1/3/htm>. Acesso em: 29 out. 2023.

BOSE, Sanchali *et al.* A review on the applicability of adsorption techniques for remediation of recalcitrant pesticides. **Chemosphere**, [s. l.], v. 313, p. 137481, 2023. Disponível em: Acesso em: 9 jun. 2023.

BRASIL. Ministério da Saúde. Gabinete do Ministro. Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 15 de junho de 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 396, de 03 de abril de 2008.

BRASIL. Secretaria da Saúde do Estado do Rio Grande do Sul. Centro Estadual de Vigilância em Saúde. *Comportamento ambiental do glifosato*. Porto Alegre: CEVS, 2010. Disponível em: <https://www.cevs.rs.gov.br/upload/arquivos/201712/06131757-comportamento-ambiental-do-glifosato.pdf>. Acesso em: 30 jan. 2025.

CAMPANALE, Claudia *et al.* Development of a UHPLC-MS/MS method to enhance the detection of Glyphosate, AMPA and Glufosinate at sub-microgram / L levels in water samples. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1672, p. 463028, 2022. Disponível em: Acesso em: 11 set. 2023.

CANADA. Health Canada. **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality**—Summary Table. Ottawa, 2020.

COELHO, Edumar Ramos Cabral; REIS, Dariene Patricia. Ultrafiltration for removal of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in drinking water. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 26, n. 5, p. 837–843, 2021. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/mzVsh5f3sxFsQPffgP6XkTB/abstract/?lang=en>. Acesso em: 31 ago. 2023.

CORREIA, Fabio Veríssimo *et al.* Glifosato, Superplantas e Subminhocas. **Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 323–332, 2015. Disponível em: <https://www.sustenere.co/index.php/rica/article/view/SPC2179-6858.2015.001.0025>. Acesso em: 22 out. 2023.

COUTINHO, Cláudia F.B.; MAZO, Luiz Henrique. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. **Química Nova**, [s. l.], v. 28, n. 6, p. 1038–1045, 2005. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/yNyGrTWjHPzFMhRxSYFwtSz/?lang=pt>. Acesso em: 22 out. 2023.

DA SILVA, Carla Grazieli Azevedo; COLLINS, Carol H. Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 665–676, 2011. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/3jpTtzsTcVYWK5FH7sSjvrS/?lang=pt>. Acesso em: 2 nov. 2023.

DANIAL, Rabiatuladawiyah *et al.* A COMPARISON BETWEEN ALUMINIUM AND IRON ELECTRODES IN ELECTROCOAGULATION PROCESS FOR GLYPHOSATE REMOVAL. **Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)**, [s. l.], v. 77, n. 32, p. 21–26, 2015. Disponível em: <https://journals.utm.my/jurnalteknologi/article/view/6982>. Acesso em: 20 fev. 2025.

DE ALMEIDA, L. K.S.; PLETSCHEKE, B. I.; FROST, C. L. Moderate levels of glyphosate and its formulations vary in their cytotoxicity and genotoxicity in a whole blood model and in human cell lines with different estrogen receptor status. **3 Biotech**, [s. l.], v. 8, n. 10, p. 1–15, 2018. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13205-018-1464-z>. Acesso em: 22 out. 2023.

DE AMARANTE JUNIOR, Ozelito Possidônio *et al.* Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, [s. l.], v. 25, n. 4, p. 589–593, 2002. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/Z9DJG6fy8ZQR79ch8cdxwVP/>. Acesso em: 9 jun. 2023.

DISSANAYAKE HERATH, Gayana Anjali; POH, Leong Soon; NG, Wun Jern. Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology. **Chemosphere**, [s. l.], v. 227, p. 533–540, 2019. Disponível em: Acesso em: 9 jun. 2023.

FERNANDES NETO, Maria de Lourdes; SARCINELLI, Paula de Novaes. Agrotóxicos em água para consumo humano: uma abordagem de avaliação de risco e contribuição o processo de atualização da legislação brasileira. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s. l.], v. 14, n. 1,

p. 69–78, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/esa/a/YxJ97Sgv3VZNYNLx7nRb6dw/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 31 ago. 2023.

GARCIA, Eduardo Garcia *et al.* Impacto da legislação no registro de agrotóxicos de maior toxicidade no Brasil. **Revista de Saúde Pública**, [s. l.], v. 39, n. 5, p. 832–839, 2005. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rsp/a/NvKCGJR8t5QP3tTMdqd3GDy/?lang=pt>. Acesso em: 22 out. 2023.

GARCÍA, Gilberto *et al.* Systematic review on the use of waste foundry sand as a partial replacement of natural sand in concrete. **Construction and Building Materials**, [s. l.], v. 430, p. 136460, 2024. Disponível em: Acesso em: 4 fev. 2025.

GASTIAZORO, M. P. *et al.* Glyphosate induces epithelial mesenchymal transition-related changes in human endometrial Ishikawa cells via estrogen receptor pathway. **Molecular and Cellular Endocrinology**, [s. l.], v. 510, p. 110841, 2020. Disponível em: Acesso em: 22 out. 2023.

GLIFOSATO PROSSEGUE SOB ANÁLISE NA ANVISA — AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - ANVISA. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/noticias-anvisa/2017/glifosato-prosegue-sob-analise-na-anvisa>. Acesso em: 31 ago. 2023.

GONZÁLEZ-MOSCOSO, Magín *et al.* GLYPHOSATE IMPACT on human health and the environment: Sustainable alternatives to replace it in Mexico. **Chemosphere**, [s. l.], v. 340, p. 139810, 2023. Disponível em: Acesso em: 11 set. 2023.

HANKE, Irene; SINGER, Heinz; HOLLENDER, Juliane. Ultratrace-level determination of glyphosate, aminomethylphosphonic acid and glufosinate in natural waters by solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Performance tuning of derivatization, enrichment and detection. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 391, n. 6, p. 2265–2276, 2008. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-008-2134-5>. Acesso em: 21 fev. 2025.

HERNÁNDEZ-ALOMIA, Fernanda; BALLESTEROS, Isabel; CASTILLEJO, Pablo. Bioremediation potential of glyphosate-degrading microorganisms in eutrophicated Ecuadorian water bodies. **Saudi Journal of Biological Sciences**, [s. l.], v. 29, n. 3, p. 1550–1558, 2022. Disponível em: Acesso em: 20 fev. 2025.

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. Disponível em: Acesso em: 9 jun. 2023.

IBÁÑEZ, María *et al.* Re-evaluation of glyphosate determination in water by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1134, n. 1–2, p. 51–55, 2006a. Disponível em: Acesso em: 21 fev. 2025.

IBÁÑEZ, María *et al.* Residue determination of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in water and soil samples by liquid chromatography coupled to electrospray tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1081, n. 2, p. 145–155, 2005. Disponível em: Acesso em: 29 out. 2023.

INFORMAÇÕES TOXICOLÓGICAS » LABORATÓRIOS. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas/>. Acesso em: 21 out. 2023.

ISSAKA, Eliasu *et al.* Advanced visual sensing techniques for on-site detection of pesticide residue in water environments. **Heliyon**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. e13986, 2023. Disponível em: Acesso em: 18 out. 2023.

JING, Tong fang *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. Disponível em: Acesso em: 9 jun. 2023.

KAMARAJ, Ramakrishnan *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, 2014. Disponível em: Acesso em: 29 out. 2023.

KIMBI YAAH, Velma Beri *et al.* Recent technologies for glyphosate removal from aqueous environment: A critical review. **Environmental Research**, [s. l.], v. 240, p. 117477, 2024. Disponível em: Acesso em: 20 fev. 2025.

KUMAR, Dileshwar *et al.* Assessing farmer's exposure to pesticides and the risk for non-communicable diseases: A biomonitoring study. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 891, p. 164429, 2023. Disponível em: Acesso em: 18 out. 2023.

KWIATKOWSKA, Marta; HURAS, Bogumila; BUKOWSKA, Bozena. The effect of

metabolites and impurities of glyphosate on human erythrocytes (in vitro). **Pesticide Biochemistry and Physiology**, [s. l.], v. 109, n. 1, p. 34–43, 2014. Disponível em: Acesso em: 22 out. 2023.

LEWIS, Kathleen A. *et al.* An international database for pesticide risk assessments and management. **Human and Ecological Risk Assessment**, [s. l.], v. 22, n. 4, p. 1050–1064, 2016. Disponível em: Acesso em: 21 out. 2023.

LISTA DE CLASSIFICAÇÕES – MONOGRAFIAS DA IARC SOBRE A IDENTIFICAÇÃO DE RISCOS CARCINOGENÉTICOS PARA HUMANOS. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://monographs.iarc.who.int/list-of-classifications>. Acesso em: 21 out. 2023.

LIU, D.; ZHOU, S. Application of chemical coagulation to phosphorus removal from glyphosate wastewater. **International Journal of Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 2345–2352, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13762-021-03164-x>. Acesso em: 20 fev. 2025.

LIU, Z. Y. *et al.* Nanofiltration process of glyphosate simulated wastewater. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 65, n. 5, p. 816–822, 2012. Disponível em: Acesso em: 20 fev. 2025.

LUCCI, Elena *et al.* Enantioselective high-performance liquid chromatographic separations to study occurrence and fate of chiral pesticides in soil, water, and agricultural products. **Journal of Chromatography A**, [s. l.], v. 1685, p. 463595, 2022. Disponível em: Acesso em: 18 out. 2023.

LUNA, Sebastian *et al.* Glyphosate exposure induces synaptic impairment in hippocampal neurons and cognitive deficits in developing rats. **Archives of Toxicology**, [s. l.], v. 95, n. 6, p. 2137–2150, 2021. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00204-021-03046-8>. Acesso em: 22 out. 2023.

MA, Junguo *et al.* Biochemical and molecular impacts of glyphosate-based herbicide on the gills of common carp. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 252, p. 1288–1300, 2019. Disponível em: Acesso em: 22 out. 2023.

MACHADO, Diorgines Mattos *et al.* Valorization of Brazilian waste foundry sand from circular economy perspective. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 407, p. 137046, 2023. Disponível em: Acesso em: 4 fev. 2025.

MALLA, Muneer Ahmad *et al.* Emerging frontiers in microbe-mediated pesticide remediation: Unveiling role of omics and In silico approaches in engineered environment. **Environmental**

**Pollution**, [s. l.], v. 299, p. 118851, 2022. Disponível em: Acesso em: 22 out. 2023.

MARTIN, Pedro J. *et al.* Advanced Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry Method for Quantifying Glyphosate, Glufosinate, and Aminomethylphosphonic Acid Using Pre-Column Derivatization. **ACS ES and T Water**, [s. l.], v. 3, n. 8, p. 2407–2414, 2023a. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsestwater.3c00094>. Acesso em: 21 fev. 2025.

MARTIN-REINA, Jose *et al.* Validation of a simple method for the determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in human urine by UPLC-MS/MS. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 170, p. 106760, 2021. Disponível em: Acesso em: 28 jan. 2025.

MERCURIO, Philip *et al.* Glyphosate persistence in seawater. **Marine Pollution Bulletin**, [s. l.], v. 85, n. 2, p. 385–390, 2014. Disponível em: Acesso em: 29 out. 2023.

MILOJEVIĆ-RAKIĆ, Maja *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. Disponível em: Acesso em: 9 jun. 2023.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: [https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888\\_07\\_05\\_2021.html](https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_07_05_2021.html). Acesso em: 2 nov. 2023.

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. **Fortaleza: Imprensa Universitária**, [s. l.], p. 308, 2020. Disponível em: <http://repositorio.ufc.br/handle/riufc/53271>. Acesso em: 29 out. 2023.

OGUNBIYI, Olutobi Daniel *et al.* Glyphosate-based herbicide: Impacts, detection, and removal strategies in environmental samples. **Groundwater for Sustainable Development**, [s. l.], v. 22, p. 100961, 2023. Disponível em: Acesso em: 22 out. 2023.

OLIVO, Valdir Eduardo *et al.* Rapid method for determination of glyphosate in groundwater using high performance liquid chromatography and solid-phase extraction after derivatization. **Revista Ambiente & Água**, [s. l.], v. 10, n. 2, p. 286–297, 2015. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ambiagua/a/f6jzRc9Sn45Rr7hWQ3JHDwB/>. Acesso em: 23 out. 2023.

OSCAR, Jose; BUSTILLOS, Vega; PAULO, São. INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES Autarquia Associada à Universidade de São Paulo Determinação do glifosato e ácido aminometilfosfônico (AMPA) em solo via HPLC-MS/MS MAÍSE PASTORE GIMENEZ Dissertação apresentada como parte dos requisitos para

obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear-Materiais. [s. l.], 2019. Disponível em: Acesso em: 22 out. 2023.

PEREIRA, Nuria *et al.* Mechanical, microstructural and electrical characterization of Portland cement mortars with foundry slags as sand replacement. **Journal of Building Engineering**, [s. l.], v. 100, p. 111786, 2025. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352710225000221>. Acesso em: 4 fev. 2025.

PIRES, Nayara Luiz *et al.* 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**, [s. l.], v. 875, p. 162499, 2023. Disponível em: Acesso em: 11 set. 2023.

PORTARIA RS/SES Nº 320 DE 24/04/2014 - ESTADUAL - RIO GRANDE DO SUL - LEGISWEB. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=269539>. Acesso em: 2 nov. 2023.

RAJ, Aman *et al.* Pesticide pestilence: Global scenario and recent advances in detection and degradation methods. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 338, p. 117680, 2023. Disponível em: Acesso em: 18 out. 2023.

RAMIREZ, Cesar E.; BELLMUND, Sarah; GARDINALI, Piero R. A simple method for routine monitoring of glyphosate and its main metabolite in surface waters using lyophilization and LC-FLD + MS/MS. Case study: canals with influence on Biscayne National Park. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 496, p. 389–401, 2014. Disponível em: Acesso em: 23 out. 2023.

REGINA CÉLIA MODESTO RASZL ESTUDO DA ADSORÇÃO DE HERBICIDA ÁCIDO 2,4-DICLOROFENOXIACÉTICO EM PROCESSO CONTÍNUO E DESCONTÍNUO UTILIZANDO-SE DE CARVÃO ATIVO GRANULAR. [s. l.], Disponível em: Acesso em: 31 ago. 2023.

RELATÓRIOS DE COMERCIALIZAÇÃO DE AGROTÓXICOS — IBAMA. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>. Acesso em: 31 ago. 2023.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005\* (RETIFICADA-AO FINAL). [s. l.], Disponível em: Acesso em: 2 nov. 2023.

RESOLUÇÃO CONAMA Nº 396 DE 03/04/2008 - FEDERAL - LEGISWEB. [S. l.], [s. d.]. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=108784>. Acesso em: 2 nov. 2023.

RIO GRANDE DO SUL. Secretária Estadual de Saúde. Portaria SES nº 320, de 24 de abril de 2014.

RONCO, A. E. *et al.* Water quality of the main tributaries of the Paraná Basin: glyphosate and AMPA in surface water and bottom sediments. **Environmental Monitoring and Assessment**, [s. l.], v. 188, n. 8, p. 1–13, 2016. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10661-016-5467-0>. Acesso em: 29 out. 2023.

SANCHÍS, Josep *et al.* Determination of glyphosate in groundwater samples using an ultrasensitive immunoassay and confirmation by on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 402, n. 7, p. 2335–2345, 2012. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-011-5541-y>. Acesso em: 22 ago. 2023.

SHIKHA, Shalini; PATTANAYEK, Sudip K. The surface chemical functionality and diffusion mediated adsorption of organophosphates from their low concentration. **Chemical Engineering Research and Design**, [s. l.], v. 188, p. 130–141, 2022. Disponível em: Acesso em: 29 out. 2023.

SHIVANKAR, Bhavana R.; SINGH, Chandrodai Pratap; KRISHNAMURTY, Sailaja. Chemically modified graphene sheets as potential sensors for organophosphate compounds(pesticide): A DFT study. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 619, p. 156745, 2023. Disponível em: Acesso em: 29 out. 2023.

SILERIO-VÁZQUEZ, Felipe de J. *et al.* Glyphosate photocatalytic degradation: Exploring trends, innovations and research gaps. **Journal of Water Process Engineering**, [s. l.], v. 66, p. 105948, 2024. Disponível em: Acesso em: 20 fev. 2025.

SILVA, L. A. *et al.* **Remoção de glifosato utilizando ozonização fotocatalítica com TiO<sub>2</sub>**. Universidade Federal de Goiás, 2020. Disponível em: [https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/140/o/REMO%C3%87%C3%83O\\_DE\\_GLIFOSATO\\_UTILIZANDO\\_OZONIZA%C3%87%C3%83O\\_FOTOCATAL%C3%8DTICA\\_COM\\_TiO2.pdf](https://files.cercomp.ufg.br/weby/up/140/o/REMO%C3%87%C3%83O_DE_GLIFOSATO_UTILIZANDO_OZONIZA%C3%87%C3%83O_FOTOCATAL%C3%8DTICA_COM_TiO2.pdf). Acesso em: 30 jan. 2025.

SOPHIPHUN, Onsulang *et al.* Synthesis and Characterization of Zeolite NaY and its Glyphosate Adsorption Capacity with Varying Iron Content. **Trends in Sciences**, [s. l.], v. 19,

n. 21, p. 6270, 2022. Disponível em: <https://tis.wu.ac.th/index.php/tis/article/view/6270>. Acesso em: 2 nov. 2023.

SRITANA, Narongrit *et al.* Glyphosate induces growth of estrogen receptor alpha positive cholangiocarcinoma cells via non-genomic estrogen receptor/ERK1/2 signaling pathway. **Food and Chemical Toxicology**, [s. l.], v. 118, p. 595–607, 2018. Disponível em: Acesso em: 22 out. 2023.

TONI, Luís R.M.; DE SANTANA, Henrique; ZAIA, Dimas A.M. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**, [s. l.], v. 29, n. 4, p. 829–833, 2006. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/KNxGhP5tBdZxYcnBj5gyjmF/>. Acesso em: 22 out. 2023.

TRASS, Matthew; MISA, Allen; TURNER, James. Glyphosate Analysis by LC/MS/MS using FMOc Derivatization or Underivatized Method. [s. l.], Disponível em: [www.phenomenex.com](http://www.phenomenex.com). Acesso em: 29 out. 2023.

TRINH, Phuong Bich; SCHÄFER, Andrea Iris. Adsorption of glyphosate and metabolite aminomethylphosphonic acid (AMPA) from water by polymer-based spherical activated carbon (PBSAC). **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 454, p. 131211, 2023. Disponível em: Acesso em: 9 jun. 2023.

UEDA YAMAGUCHI, Natália; BERGAMASCO, Rosângela; HAMOUDI, Safia. Magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 295, p. 391–402, 2016. Disponível em: Acesso em: 9 jun. 2023.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). **National Primary Drinking Water Regulations - EPA 816-F-09-004**. Washington, D.C., 2009.

WANG, Mengqing *et al.* Synthesis of NaA zeolite from foundry dust and its adsorption capacity of ammonia. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 331, p. 117297, 2023. Disponível em: Acesso em: 4 fev. 2025.

WANG, Shizong *et al.* (Bio)degradation of glyphosate in water-sediment microcosms – A stable isotope co-labeling approach. **Water Research**, [s. l.], v. 99, p. 91–100, 2016. Disponível em: Acesso em: 20 fev. 2025.

WEI, Xin *et al.* Biomonitoring of glyphosate and aminomethylphosphonic acid: Current insights and future perspectives. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 463, p. 132814, 2024. Disponível em: Acesso em: 9 nov. 2023.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Guidelines for Drinking-water Quality**: fourth edition incorporating the first addendum. 4. ed. Geneva: World Health Organization, 2017. 631 p.

YUAN, Jiang *et al.* Removal of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from synthetic water by nanofiltration. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 39, n. 11, p. 1384–1392, 2018. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2017.1329356>. Acesso em: 20 fev. 2025.

YUSÀ, Vicent *et al.* Quick determination of Glyphosate and AMPA at sub µg/L in drinking water by direct injection into LC-MS/MS. **Talanta Open**, [s. l.], v. 4, p. 100061, 2021. Disponível em: Acesso em: 11 set. 2023.

ZHANG, Wenping *et al.* Complete biodegradation of glyphosate with microbial consortium YS622: Structural analysis, biochemical pathways, and environmental bioremediation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 12, n. 6, p. 114344, 2024. Disponível em: Acesso em: 20 fev. 2025.