

INFLUÊNCIA DO FÓSFORO INORGÂNICO E VALOR DE PH NA REMOÇÃO DE FORMULAÇÃO À BASE DE GLIFOSATO EM AMBIENTE AQUOSO POR ADSORÇÃO

INFLUENCE OF INORGANIC PHOSPHORUS AND PH VALUE ON THE REMOVAL OF AQUEOUS ENVIRONMENT GLYPHOSATE-BASED FORMULATION BY ADSORPTION

Renata Medici Frayne Cuba 

Mestre e doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP). Professora adjunta da Escola de Engenharia Civil e Ambiental e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Goiás (UFG) – Goiânia (GO), Brasil.

Débora Cristina Aguiar Chaves Paiva 

Mestre em Engenharia Ambiental e Sanitária pela UFG – Goiânia (GO), Brasil.

Túlio Salatiel Cintra 

Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental pela Universidade Federal do Paraná – Curitiba (PR), Brasil.

Francisco Javier Cuba Terán 

Mestre e doutor em Hidráulica e Saneamento pela USP. Professor adjunto da Escola de Engenharia Civil e Ambiental da UFG – Goiânia (GO), Brasil.

Endereço para correspondência:

Renata Medici Frayne Cuba – Avenida Universitária, Quadra 86, Lote Área 1488, Setor Leste Universitário – CEP 74605-220 – Goiânia (GO), Brasil – E-mail: renatafrayne@ufg.br

Recebido em: 9/10/2019

Aceito em: 11/3/2019

RESUMO

A degradação dos recursos hídricos provocada pelas atividades antrópicas tem alterado as características físico-químicas de águas superficiais, o que, por sua vez, interfere na mobilidade de compostos capazes de se fixarem em sedimentos. Dessa forma, o presente trabalho avaliou a influência da concentração de fósforo e do valor de potencial hidrogeniônico (pH) na cinética e na capacidade de adsorção do glifosato (solução comercial) em argila expandida, utilizando sistema constituído de coluna de leito fixo operado em regime hidrodinâmico fechado com circulação contínua do adsorbato. Utilizou-se o modelo de planejamento experimental para três concentrações de fósforo, 0,8, 8 e 16 mg L⁻¹ e três valores de pH, 4, 7 e 10, totalizando nove ensaios. Verificou-se que o aumento do pH e da concentração de fósforo levou à diminuição na velocidade de adsorção, enquanto o mecanismo cinético foi afetado somente pela concentração de fósforo, prevalecendo o mecanismo de pseudossegunda ordem nas concentrações de 0,8 e de 8 mg L⁻¹ e o intrapartícula para a maior concentração. A capacidade de adsorção foi afetada por ambos os parâmetros. A cada aumento de 0,16 no valor de pH e 0,22 mg L⁻¹ na concentração de fósforo, a massa adsorvida de glifosato diminuiu em 0,000385 mg g⁻¹ e 0,000205 mg g⁻¹, respectivamente. Dessa forma, concluiu-se que o aumento do pH e da concentração de fósforo diminuiu tanto a capacidade quanto a velocidade de adsorção do glifosato (formulação comercial), enquanto o mecanismo cinético somente foi alterado para a concentração de fósforo de 16 mg L⁻¹.

Palavras-chave: herbicida; nutrientes; adsorção competitiva.

ABSTRACT

Water resources degradation due to atrophic activities has depleted the physical-chemical characteristics of surface waters, interfering in the mobility of the compounds that are capable of settling on sediments. This work assessed the effect of phosphorous concentration and pH value on kinetics and adsorption capacity of glyphosate (commercial solution) in expanded clay, using a bench scale system composed by a batch-operated fixed-bed column reactor with internal recirculation of adsorbate. An experimental planning model was used for three phosphorous concentrations, 0.8, 8 and 16 mg.L⁻¹ as well as three pH values of 4, 7 and 10, totaling 9 tests. It was verified that the increase in pH and phosphorous concentration led to a decrease in adsorption velocity, while the kinetical mechanism was affected just by phosphorous concentration, prevailing a pseudo-second order mechanism for concentrations of 0.8 and 8 mg.L⁻¹, and a intraparticle mechanism for the highest concentration. The adsorption capacity was affected by both parameters. For each increment of 0.16 in pH value and 0.22 mg.L⁻¹ in phosphorous concentration, the adsorbed mass of glyphosate decreased by 0.000385 and 0.000205 mg.g⁻¹, respectively. Thus, it was concluded that the increase in pH and phosphorous concentration decreased both the capacity and speed of glyphosate adsorption (commercial formulation), while the kinetic mechanism was only altered for phosphorous concentration of 16 mg.L⁻¹.

Keywords: herbicide; nutrients; competitive adsorption.

INTRODUÇÃO

O inadequado manejo de insumos agrícolas, somado ao escoamento superficial e lixiviação decorrentes de precipitações pluviométricas, estão entre os principais responsáveis pelo transporte de defensivos agrícolas para os recursos hídricos. A presença dessas substâncias pode levar à morte da biota aquática, a quebras nas cadeias tróficas, à eutrofização dos corpos hídricos e, ainda, inviabilizar ou comprometer os diversos usos da água (NASCIMENTO; NAVAL, 2019).

Entre esses compostos pode-se citar o glifosato ($C_3H_8NO_5P$), [n-(fosfometil)glicina], considerado o principal ingrediente ativo de diversas formulações comerciais de herbicidas organofosforados utilizadas para o controle de ervas daninhas (BENTO *et al.*, 2017).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o ingrediente ativo glifosato não apresenta características mutagênicas, teratogênicas e carcinogênicas, não é desregulador endócrino e não é tóxico para a reprodução (BRASIL, 2019), porém estudos de ecotoxicidade têm demonstrado efeitos adversos em organismos aquáticos.

Mottier *et al.* (2015) verificaram que ostras (*Crassostrea gigas*) expostas por longos períodos (56 dias) a formulações comerciais de glifosato apresentaram efeitos leves em biomarcadores como crescimento, maturidade sexual, alterações teciduais, atividades enzimáticas e peroxidação lipídica para concentrações consideradas baixas (0,1, 1 e 100 $\mu g L^{-1}$).

Rodrigues *et al.* (2017), após verificaram efeitos tóxicos de formulações à base de glifosato em artêmias (*A. salina*), larvas de peixe-zebra e larvas embrionárias de peixes em concentrações superiores a 14,19, 8,29 e 10,17 $mg L^{-1}$, respectivamente, classificaram os produtos na categoria 3 (perigosos para o ambiente aquático), de acordo com os critérios da Globally Harmonized Classification System.

No entanto, a adsorção desses compostos em partículas de solos ou sedimentos controla sua mobilidade e biodisponibilidade no meio e, conseqüentemente os riscos ao ambiente (AGA *et al.*, 2016). Tal efeito foi demonstrado por Zhang *et al.* (2018), ao avaliarem a toxicidade do glifosato em alga (*M. aeruginosa*), na ausência e presença de partículas de nanoplastico (nPS-NH₂, 200 nm). O resultado demonstrou que con-

centrações de glifosato de 1 e 5 $mg L^{-1}$ causaram efeito inibitório no crescimento da *M. aeruginosa*, porém, na presença de 5 $mg L^{-1}$ das nanopartículas, esse efeito foi reduzido. Isso indica que o glifosato e o nPS-NH₂ tiveram efeito antagônico na inibição de crescimento, explicado pela adsorção do glifosato nas partículas, que alcançou valores de remoção entre 55 e 97%.

Embora os sedimentos sejam reconhecidos como o repositório final da maioria dos contaminantes que alcançam os corpos d'água (CERVI; POLETO, 2018), tais compostos não ficam permanentemente fixados nas superfícies minerais e podem ser disponibilizados para a coluna d'água em consequência de mudanças em parâmetros como potencial hidrogeniônico (pH), potencial redox, ação de microrganismos (POSSAVATZ *et al.*, 2014), assim como presença de outras substâncias com maior afinidade pelos sítios ativos de adsorção (HUANG *et al.*, 2019). Sendo assim, mecanismos de sorção e desorção são determinantes na mobilidade e na transformação de tais compostos em águas naturais (LI; ZHANG, 2016).

Em ambientes naturais, a adsorção do glifosato sobre superfícies minerais é fortemente afetada pela presença de fósforo inorgânico (ions fosfatos – P-PO₄³⁻) (WAIMAN *et al.*, 2013) e pelo pH do meio (TÉVEZ; AFONSO, 2015).

Com relação à influência do fósforo na adsorção do glifosato, diferentes mecanismos têm sido propostos para explicar a adsorção competitiva de ambos em superfícies como solo e sedimentos, principalmente naquelas constituídas de óxidos de ferro ou alumínio que apresentam alta afinidade pelo glifosato (WAIMAN *et al.*, 2013).

Nesses casos, a adsorção do glifosato ocorreria pela formação de fortes ligações entre Fe-O-P_{glifosato} e Al-O-P_{glifosato} por troca de ligantes entre o grupo fosfonato do glifosato e grupos coordenados de Al-OH e Fe-OH, deslocando moléculas de água coordenadas e/ou ions hidroxila (WAIMAN *et al.*, 2013). No entanto, esse mecanismo é semelhante à adsorção de fósforo inorgânico (YANG *et al.*, 2018), frequentemente introduzido no meio hídrico juntamente com esgotos domésticos e efluentes industriais lançados nos corpos d'água sem ou com tratamento inadequado, ou decorrente da aplicação de fertilizantes em áreas agrícolas.

Como resultado, em ambientes nos quais há presença de ambos, pode-se verificar maior saturação dos sítios de adsorção pelo fósforo inorgânico em função da diferença no tamanho das moléculas. Gimsing e Borggaard (2002) constataram adsorção duas vezes maior para fósforo do que para glifosato em superfícies de goetita durante ensaios de adsorção competitiva entre ambos.

Cruz *et al.* (2007) estudaram a adsorção do glifosato em diferentes tipos de solos e para diferentes relações fósforo/glifosato e constataram que o aumento dessa relação induzia à diminuição da adsorção do glifosato, porém em diferentes intensidades. Por exemplo, sobre a caolita (pH = 5) quando a relação fósforo/glifosato passou de 1 para 5, houve queda de 20% na adsorção do glifosato. Já quando o solo estudado foi a bentonita (pH = 4) a diminuição foi de 18%. Dessa forma, verifica-se que o grau de competição entre fósforo e glifosato irá depender tanto das características do adsorvente quanto da relação glifosato/fósforo.

Outro importante fator que rege a adsorção do glifosato é o pH do meio, em razão de sua ação aditiva sobre a carga elétrica da molécula, que a torna mais negativa com o aumento do pH, em função da dissociação iônica dos grupos carboxila, fosfato e amina (SIDOLI; BARAN; ANGULO-JARAMILLO, 2015).

Mayakaduwa *et al.* (2016), ao alterarem o pH do meio de 5 para 6, obtiveram aumento na remoção de glifosato por adsorção em biocarvão produzido com resíduos de madeira de 11,03 para 21,6 mg g⁻¹, respectivamente. Esse fato está associado ao grau de ionização da molécula. Por outro lado, dependendo das características do meio adsorvente, este também pode tornar-se negativamente carregado com o aumento do pH, criando

condições eletrostaticamente desfavoráveis para a adsorção (CANDELA *et al.*, 2007).

Tal situação foi verificada por Pereira *et al.* (2019), ao estudarem a adsorção do glifosato em partículas de óxido de ferro hidratado (ferrihidrita). No estudo, à medida que o pH do meio se alterou de 2 para 7, a remoção do glifosato diminuiu de, aproximadamente, 140 para 20 mg g⁻¹, respectivamente. Orcelli *et al.* (2018) também verificaram o efeito de repulsão eletrostática entre glifosato e superfície do adsorvente (goetita) com aumento do pH de 2,0-2,3 a 8,1-8,5.

Embora o conhecimento sobre a influência do pH e a concentração de fósforo inorgânico na mobilidade do glifosato em corpos d'água seja importante tanto do ponto de vista ambiental quanto de saúde, a maior parte dos estudos realizados focaram o comportamento do composto no solo, e não é possível extrapolar tais informações para o meio aquoso. Quando realizados em matrizes aquosas, os ensaios foram conduzidos com o uso de compostos puros, cujo comportamento pode ser diferente do observado para formulações comerciais do composto, dada a presença de outros constituintes.

Sendo assim, a realização de ensaios com vistas à obtenção de parâmetros cinéticos e de adsorção em meio aquoso utilizando formulações comerciais é ferramenta importante para a compreensão do processo e a previsão do comportamento do composto no meio.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo investigar a influência da concentração de fósforo inorgânico e do valor do pH na cinética de adsorção de formulações à base de glifosato, por meio de estudo randomizado.

MATERIAIS E MÉTODOS

Sistema experimental

Para a realização dos ensaios, utilizou-se sistema constituído de uma coluna de leito fixo confeccionada em acrílico, medindo 50 cm de altura e 8 cm de diâmetro interno. O material adsorvente utilizado no preenchimento do leito foi argila expandida Cinexpan® tipo 2215, composta de 18,9% de alumínio (Al₂O₃) e 7,63% de ferro (Fe₂O₃), com formato arredondado, granu-

lométrico entre 15 e 22 mm e densidade aparente de 500 kg.m⁻³ ± 10% (especificações do fabricante).

Utilizaram-se 580 g de argila previamente lavada e seca em estufa à temperatura de 105°C por 24 horas, de forma que o volume útil reacional da coluna foi de 1,2 L. A higienização e a secagem do material foram realiza-

das para retirar impurezas e umidade residual que pudessem interferir na medida de massa.

Para garantir maior contato entre o meio líquido que continha os adsorbatos e a argila, operou-se o sistema em regime de fluxo hidrodinâmico fechado com circulação contínua da solução. Para tal, usou-

Reagentes e soluções

Preparou-se a solução estoque de glifosato (500 mg L^{-1}) com produto comercial Roundup® Original DI, constituído de sal de Di-amônio de N-(fosfonometil) glicina (44,5% (m/v), equivalente a 37% (m/v) do ácido N-(fosfonometil) glicina) e outros ingredientes (75,1% (m/v))

Amostragem e análises físico-químicas

Cada ensaio teve duração de 12 horas, período em que se realizaram 15 amostragens (alíquotas de 5 mL cada) para a determinação dos valores de pH e concentração de glifosato. O pH foi medido pelo método potenciométrico com pHmetro da marca Tecnal. A concentração de glifosato foi mensurada pelo método espectrofotométrico proposto por Bhaskara e Nagaraja (2006), que consiste na formação do produto roxo de Ruhemann em decorrência da reação entre glifosato e ninidrina, na presença de molibdato de sódio, em meio aquoso neutro, à temperatura de 90°C .

Capacidade e cinética de adsorção do glifosato

Realizaram-se as determinações da capacidade e cinética de adsorção do glifosato no meio suporte, empregando o sistema e condições experimentais descritos em sistema experimental.

Obtiveram-se os dados de glifosato adsorvido por massa de argila em função do tempo de amostragem por meio da Equação 1 (MAYAKADUWA *et al.*, 2016), e a porcentagem de remoção por meio da Equação 2.

$$q_t = \frac{((C_0 - C_t) \cdot V)}{m} \quad (1)$$

$$\% \text{ remoção} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

-se uma bomba submersível com vazão de $80,00 \pm 0,34 \text{ L h}^{-1}$, alocada em reservatório externo com capacidade volumétrica de 150 mL. Manteve-se o sistema à temperatura média ambiente de $22 \pm 2^\circ\text{C}$, por meio de termostato com aquecedor da marca Roxin Ht-1300 200w.

não declarados pela empresa. Preparou-se a solução estoque de fósforo em concentração de $2 \text{ g L}^{-1}(\text{P-PO}_4^{3-})$ com sal fosfato de potássio dibásico (K_2HPO_4) padrão analítico (PA). Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura.

Previamente à análise de glifosato, filtraram-se as amostras em membranas de celulose $0,45 \mu\text{m}$ e ajustou-se o pH para 7 com solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Construiu-se a curva de calibração (coeficiente de determinação — $R^2 = 0,9919$) do glifosato utilizando-se soluções preparadas com o produto comercial adotado nos ensaios para evitar a interferência dos demais compostos presentes neles, em comparação com o produto puro (PEREIRA, 2011). A faixa de trabalho adotada foi de $0,1$ a $3,5 \text{ mg L}^{-1}$, e as leituras foram feitas em 570 nm , com o uso de espectrofotômetro UV DR 6000 Hach.

Em que:

q_t = a quantidade de glifosato adsorvido por massa de adsorvente (mg g^{-1}) no tempo t (min);

C_0 e C_t = as concentrações de glifosato em solução (mg L^{-1}) iniciais e no tempo t , respectivamente;

V = o volume da solução (L);

m = a massa de argila (g).

Com o intuito de elucidar a interferência da concentração de fósforo e dos valores de pH do meio na cinética de adsorção do glifosato na argila, ajustaram-se os dados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e difusão intrapartícula (MAYAKADUWA *et al.*, 2016).

A forma não linear dos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem são descritos pelas equações 3 e 4, respectivamente.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

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

Em que:

k_1 e k_2 = as constantes de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1}) e pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

O modelo de difusão intrapartícula encontra-se descrito na Equação 5.

$$q_t = k_{\text{dif}} t^{1/2} + C \quad (5)$$

Em que:

k_{dif} = a constante da taxa de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$);

C (mg g^{-1}) = o parâmetro constante relacionado com a resistência à difusão.

Adotaram-se as formas não linearizadas das equações, pois Vithanage *et al.* (2016) sugerem que elas produzem menores discrepâncias quando comparadas com os ajustes a equações linearizadas. Para avaliar a qualidade dos ajustes, tomaram-se como critérios os valores dos R^2 .

Modelo de planejamento experimental aplicado aos ensaios de adsorção

O planejamento adotado foi o modelo do tipo *randomized complete block design* (RCBD), e empregaram-se gráficos de superfície resposta para avaliar a influência do pH e da concentração de fósforo inorgânico na adsorção do glifosato, assim como o efeito sinérgico entre eles.

Na Tabela 1, apresentam-se as condições de pH e as concentrações de fósforo inorgânico adotadas.

Escolheram-se os valores de pH de forma a se obterem meios ácido, neutro e básico, assim como diferentes estados de ionização da molécula de glifosato ($\text{pk}_1 = 0,8$; $\text{pk}_2 = 2,16$; $\text{pk}_3 = 5,46$; $\text{pk}_4 = 10,14$). Fez-se o ajuste do pH por meio de solução H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} ou NaOH 0,1 mol L^{-1} .

A concentração de glifosato adotada nos ensaios não sofreu alteração e determinou-se em função de resultados obtidos por Prata *et al.* (2003) que, ao analisarem a influência do fósforo na adsorção de glifosato em solo, verificaram que, quanto maior a concentração do

herbicida, maior o efeito competitivo na adsorção, sendo a máxima concentração estudada pelos autores a de 6,7 mg L^{-1} . Dessa forma, definiu-se que a concentração adotada neste estudo seria superior às do referido estudo, sendo estabelecida em 8 mg L^{-1} .

Para obter diferentes relações glifosato/fósforo inorgânico, adotaram-se três concentrações de fósforo na forma de fosfato (P-PO_4^{3-}): 0,8, 8 e 16 mg L^{-1} . Esses valores forneceram relações glifosato/fósforo de 10, 1 e 0,5, definidas em função da máxima concentração de glifosato + ácido aminometilfosfônico (AMPA) (500 $\mu\text{g L}^{-1}$) permitida em água de abastecimento segundo Portaria de Consolidação nº 5 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017), e valores de concentrações de fósforo total para ambientes lóticos mesotróficos (50 $\mu\text{g L}^{-1}$), supereutróficos (500 $\mu\text{g L}^{-1}$) e hipereutróficos (1.000 $\mu\text{g L}^{-1}$) (CETESB, 2017).

Com base nos dados obtidos na execução do planejamento experimental, serviu-se do *software* Origin 9.0

Tabela 1 – Planejamento *randomized complete block design* (RCBD) adotado no ensaio de adsorção.

P-PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)*	pH		
	4	7	10
0,8	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
8	Ensaio 4	Ensaio 5	Ensaio 6
16	Ensaio 7	Ensaio 8	Ensaio 9

*Concentração de fósforo inorgânico na forma de fosfato.

para os cálculos da ordem de reação e das constantes cinéticas, e do *software* Statistica para análise de re-

gressão múltipla e análise de superfície de resposta, com nível de significância de 5% ($p < 0,05$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Efeito da concentração de fósforo e valor do pH de adsorção na cinética de adsorção

Na Tabela 2 apresentam-se os resultados do ajuste cinético obtido nas diferentes condições de concentração de fósforo e pH.

Ao analisar os dados apresentados na Tabela 2, pode-se verificar que os ensaios com concentrações de 0,8 e 8 mg L⁻¹ (P-PO₄³⁻) e valor de pH = 7 foram os que apresentaram os valores de R² mais elevados, demonstrando melhores ajustes, com predominância do modelo cinético de pseudossegunda ordem. Nessas situações, a adsorção é controlada principalmente por fenômenos de superfície e não de difusão (CHEN *et al.*, 2016).

O fato de o modelo de pseudossegunda ordem ter apresentado maiores valores de R² quando comparados aos de pseudoprimeira ordem indica que a quimissorção é o mecanismo predominante (DIVISEKARA; NAVARATNE; ABEYSEKARA, 2018).

Essa hipótese pode ser corroborada pelos resultados obtidos por Dideriksen e Stipp (2003) que, ao estudarem a adsorção do glifosato em superfície de goetita (minério de ferro), observaram, por meio de microscopia de força atômica, que ela era controlada por estruturas básicas presentes na superfície do minério, que se ligavam fortemente ao composto mediante troca com grupos hidroxilas coordenados individualmente, ou seja, a adsorção ocorria em sítios específicos.

O modelo intrapartícula, embora não tenha sido o mecanismo predominante para as concentrações de 0,8 e 8 mg L⁻¹ (P-PO₄³⁻), também apresentou ajuste satisfatório. Essa situação também foi verificada por Yamaguchi, Rubio e Bergamasco (2019), que estudaram a adsorção do glifosato em biocarvão impregnado com ferro e manganês. Os autores sustentaram que o ajuste satisfatório para o modelo intrapartícula indica a com-

Tabela 2 – Resumo do ajuste dos modelos cinéticos sob diferentes condições de pH e concentração de fósforo e seus respectivos coeficientes de determinação (R²).

Ensaio	Condições		Modelos Cinéticos					
	pH	Fósforo mg L ⁻¹ (P-PO ₄ ³⁻)	Pseudoprimeira ordem		Pseudossegunda ordem		Intrapartícula	
			R ²	k ₁	R ²	k ₂	R ²	K _{dif}
1	4	0,8	*	*	*	*	0,8548	6,7043 × 10 ⁻⁴
2	7		0,9604	0,02026	0,9629	1,41438	0,9151	6,6992 × 10 ⁻⁴
3	10		0,7265	0,00216	0,7353	0,10264	0,7136	3,9694 × 10 ⁻⁴
4	4	8	0,8331	0,01441	0,8372	1,24404	0,6969	5,1671 × 10 ⁻⁴
5	7		0,9030	0,00747	0,9312	0,40705	0,8119	5,6558 × 10 ⁻⁴
6	10		0,9066	9,003x10 ⁻⁴	0,9059	0,00908	0,8631	5,5007 × 10 ⁻⁴
7	4	16	0,7532	0,0014	0,7563	0,04113	0,8173	3,5335 × 10 ⁻⁴
8	7		*	*	*	*	0,7480	5,8266 × 10 ⁻⁴
9	10		*	*	*	*	0,7454	3,7667 × 10 ⁻⁴

*Não houve ajuste aos modelos testados; k₁ (min⁻¹); k₂ (g mg⁻¹ min⁻¹); K_{dif} (mg g⁻¹ min^½).

plexidade do mecanismo de adsorção, e tanto a adsorção superficial quanto a difusão contribuem para a etapa limitante do processo.

Em contrapartida, a dinâmica de adsorção do glifosato se distinguiu quando o meio líquido apresentou concentração de fósforo ($P-PO_4^{3-}$) de 16 mg L^{-1} . Almeida, Machado e Debacher (2004) afirmaram que a adsorção do glifosato na presença de baixas concentrações de fósforo inorgânico tende a ocorrer rapidamente. Porém, à medida que a concentração de fósforo aumenta, íons fosfatos competem com o glifosato pelos sítios de adsorção, ocupando-os preferencialmente (WAIMAN *et al.*, 2016).

As menores velocidades de adsorção do glifosato em função do aumento da concentração de fósforo inorgânico podem ser corroboradas ao se analisar a Figura 1, que apresenta os resultados dos ajustes cinéticos para as três concentrações de fósforo ($P-PO_4^{3-}$), considerando $\text{pH} = 7$.

Ao se compararem os perfis cinéticos dos ensaios realizados com $0,8$ e $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ de fósforo ($P-PO_4^{3-}$) apresentados nas Figuras 1A e 1B, respectivamente, e os dados das constantes cinéticas aparentes de pseudo-segunda ordem na Tabela 1, verifica-se que, para a menor concentração de fósforo, a velocidade de adsorção do glifosato foi maior, com valores de k_2 de $1,41438$ e

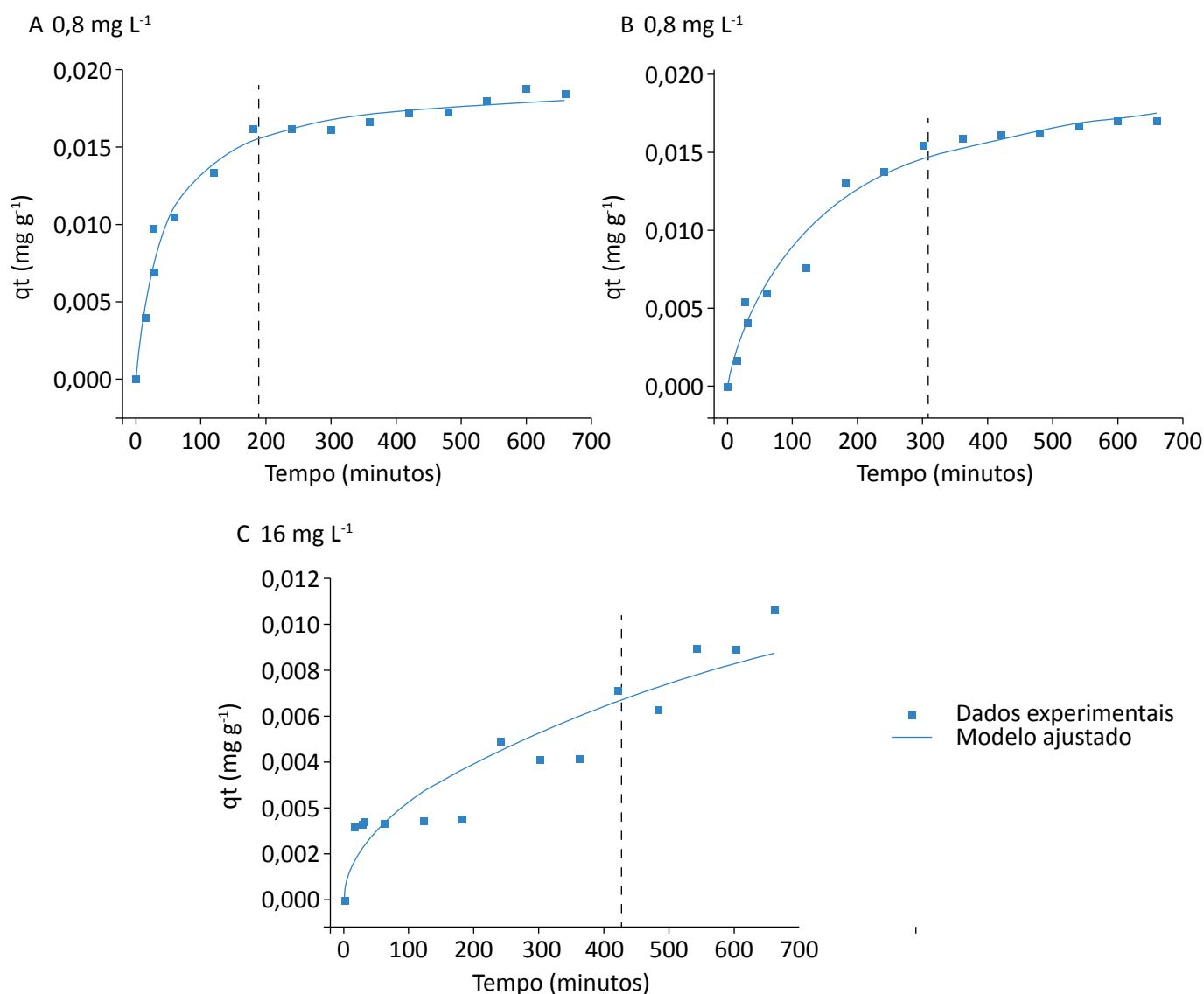


Figura 1 – Ajustes cinéticos para as três concentrações de fósforo ($P-PO_4^{3-}$): (A) $0,8 \text{ mg g}^{-1}$, (B) $8,0 \text{ mg g}^{-1}$ e (C) 16 mg g^{-1} e $\text{pH} = 7$.

0,40705 g mg⁻¹ min⁻¹ e remoção média de 90% de glifosato em 180 e 300 min, respectivamente.

Com relação ao ensaio com 16 mg L⁻¹ de fósforo, não é possível comparar o valor da constante cinética obtida com os dos demais ensaios, visto que os dados experimentais do ensaio apresentaram ajustes ao modelo de intrapartícula. Porém, pode-se inferir que a velocidade foi ainda menor quando comparada às demais, pois o tempo necessário para adsorver os mesmos 90% da massa inicial de glifosato foi de 600 min, ou seja, 3,3 vezes maior que o obtido para o ensaio com 0,8 mg L⁻¹.

Outros estudos apresentados na literatura também obtiveram o mesmo comportamento com relação às velocidades de adsorção. Dideriksen e Stipp (2003), ao estudarem a influência do fósforo na adsorção do glifosato em goetita, verificaram que a adsorção de íons fosfato ocorreu em concentração 3,2 vezes maior que a do glifosato. Comportamento semelhante foi obtido

por Gimsing e Borggaard (2002), que obtiveram duas vezes mais adsorção de fósforo (na forma de fosfato).

Para ambos os casos, a explicação baseia-se no fato de a estrutura molecular do fosfato ser menor que a do glifosato, fazendo com que o segundo ocupe maior espaço e reduzindo, portanto, o número de sítios de adsorção disponíveis (GIMSING; BORGGAARD, 2002).

Dessa forma, acredita-se que, com a saturação dos sítios de adsorção na superfície da argila pelo fósforo, o mecanismo intrapartícula passou a ser determinante na adsorção do glifosato, conforme observado e explicado por Houry *et al.* (2010) em seus experimentos com diferentes concentrações de glifosato.

Na Figura 2, apresentam-se imagens de microscopia eletrônica de varredura do material utilizado como adsorvente, nas quais é possível verificar a sua considerável porosidade.

Efeito da concentração de fósforo, do valor do pH e do tempo de contato na adsorção do glifosato

Avaliou-se a influência do tempo de contato, da concentração de fósforo inorgânico (P-PO₄³⁻) e do valor do pH de adsorção por meio de regressão múltipla, levando-se em consideração as variáveis tempo, concentração de fósforo e pH. Como resposta empregou-se a massa de glifosato adsorvida por massa de argila (MA). Na Tabela 3, apresentam-se os resultados da análise de regressão múltipla para verificação do efeito das variá-

veis tempo de contato, pH e concentração de fósforo sobre a MA.

A regressão múltipla testou a significância do ajuste com R² = 0,64 e, por meio do teste t, estimaram-se os coeficientes β para cada variável.

Ao interpretar os dados obtidos, o coeficiente β do tempo indica que ele possui 75% de correlação positiva, o que significa que, a cada 0,75 h, há o aumento de

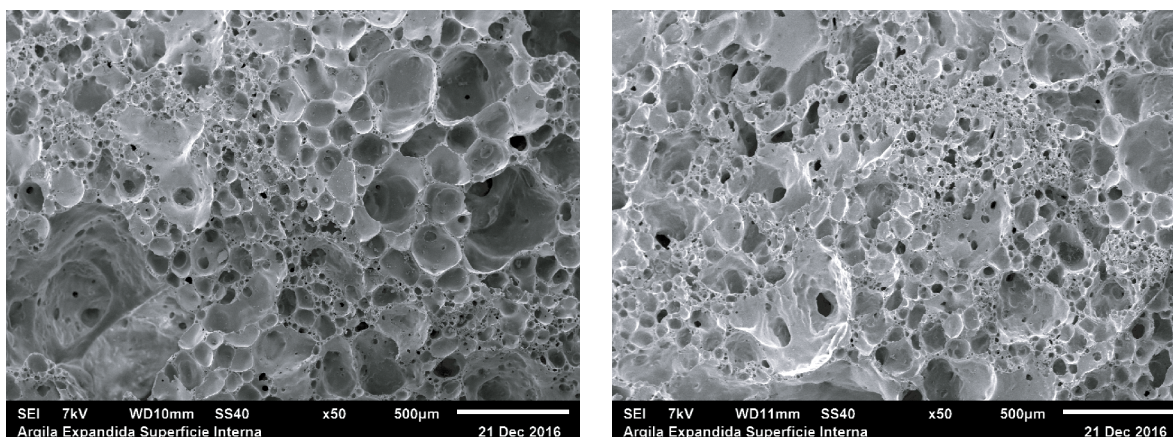


Figura 2 – Imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da argila expandida antes do ensaio de adsorção.

0,001072 mg.g⁻¹ da MA. Já os coeficientes β do pH e da concentração de fósforo indicam correlação negativa. No entanto, com valores inferiores de 16 e 22%, isso indica que, a cada aumento de 0,16 no valor de pH e 0,22 mg L⁻¹ da concentração de fósforo, a MA diminui em 0,000385 mg g⁻¹ e 0,000205 mg g⁻¹, respectivamente.

O valor de p permite afirmar que o comportamento da MA se explica pelas mudanças no tempo de contato ($p < 0,05$), pH ($p < 0,05$) e concentração de fósforo ($p < 0,05$), com intervalo de confiança superior a 95%.

Realizou-se análise da superfície resposta com modelo quadrático (Figura 3) e obteve-se Equação 6, relativa ao pH e ao fósforo, a fim de avaliar o comportamento da MA.

$$MA = 0,0043 + 0,0008.X + 0,0043.Y - 5,8064.E - 5.X.X - 3,1031.E - 6.X.Y - 0,0003.Y.Y \quad (6)$$

Analisando o gráfico apresentado na Figura 3, pode-se observar que a região onde se têm maiores valores de MA é a representada pela coloração de vermelho intenso, na qual se encontra o pH 7 e concentração de fósforo inferior a 8 mg L⁻¹. Esses dados representam remoção média máxima de 55,2% e mínima de 35,7%, conforme se observa no gráfico da Figura 4.

Os resultados apresentados na Figura 4 demonstram que as menores remoções de glifosato ocorreram em pH igual a 10, independentemente da concentração de fósforo utilizada. Tévez e Afonso (2015) relatam que diferentes estudos de adsorção do glifosato em solos

Tabela 3 – Dados resultantes da análise de regressão múltipla para verificação do efeito das variáveis tempo, pH e fósforo sobre a MA.

$R^2 = 0,64323727; F(3,140) = 84,139$				
	Coeficientes		Estatística	
	β	B	t(140)	p
Intercepto		0,006937	6,82424	< 0,001
Tempo	0,752319	0,001072	14,90308	< 0,001
pH	-0,165340	-0,000385	-3,27532	0,001330
Fosfato	-0,223420	-0,000205	-4,42584	0,000019

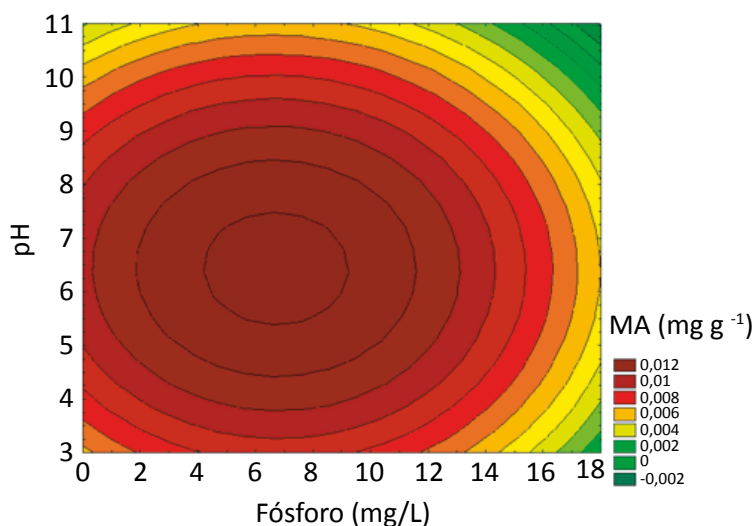
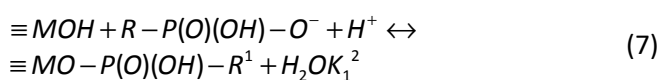


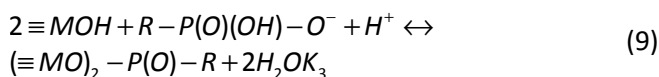
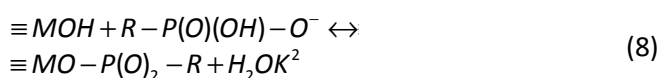
Figura 3 – Superfície resposta do modelo quadrático da relação pH/fósforo sob a MA.

obtiveram diminuição na capacidade de adsorção com o aumento do pH, evidenciando comportamento de adsorção aniônica.

De acordo com Yan e Jing (2018), a dependência do pH para a formação de complexos de superfície entre glifosato e ferro ou glifosato e alumínio presentes nas superfícies dos minerais pode ser atribuída ao mecanismo de troca de ligantes, com substituição do grupo hidroxila (OH^-). Isso está representado nas equações 7, 8 e 9 propostas por Barja e Afonso (2005) e Khoury *et al.* (2010), em que M representa os átomos de ferro (Fe) ou alumínio (Al).



K_1 , K_2 e K_3 = as constantes de estabilidade para os complexos de superfície.



Embora o glifosato seja um agente quelante tridentado em razão da presença de três grupos funcionais polares (amina, carboxila e fosfato), somente o grupo fosfatado participa de forma significativa e direta do mecanismo de adsorção segundo as equações 7, 8 e 9 sugeridas por Yan e Jing (2018).

Sendo assim, sob condições ácidas, grupos fosfatos do glifosato se concentram na superfície do mineral em razão de atração eletrostática, favorecendo, energeticamente, a substituição do grupo OH^- presente na superfície do minério para formar estruturas bidentadas (mono e binuclear). Porém, com o aumento do pH, a competição com o OH^- do meio impede a reação de troca de ligante entre o grupo fosfato do glifosato e os da superfície, o que resulta em desaparecimento sucessivo da configuração de complexos bidentados (YAN; JING, 2018).

Também se pode observar que o aumento da concentração de fósforo de 0,8 para 16 mg L^{-1} (P-PO_4^{3-}) resultou em diminuição na remoção do glifosato de 20,62, 14,28 e 4,09% para os valores de pH 4, 7 e 10, respectivamente, o que equivale à diminuição de remoção de massa de glifosato/massa de argila de 0,006, 0,002 e 0,001 mg g^{-1} .

A competição por sítios de adsorção entre glifosato e fósforo inorgânico também seria a explicação para esses resultados, principalmente se levarmos em consideração que o mecanismo de ligação de ambos com a superfície do minério de ferro se dá por meio da substituição de ligantes OH, conforme explicado anteriormente. Esse fato também explicaria os menores valores de remoção do glifosato para pH = 10, visto que o excesso de hidroxilas no meio também compete com os íons fosfatos (DIDERIKSEN; STIPP, 2003).

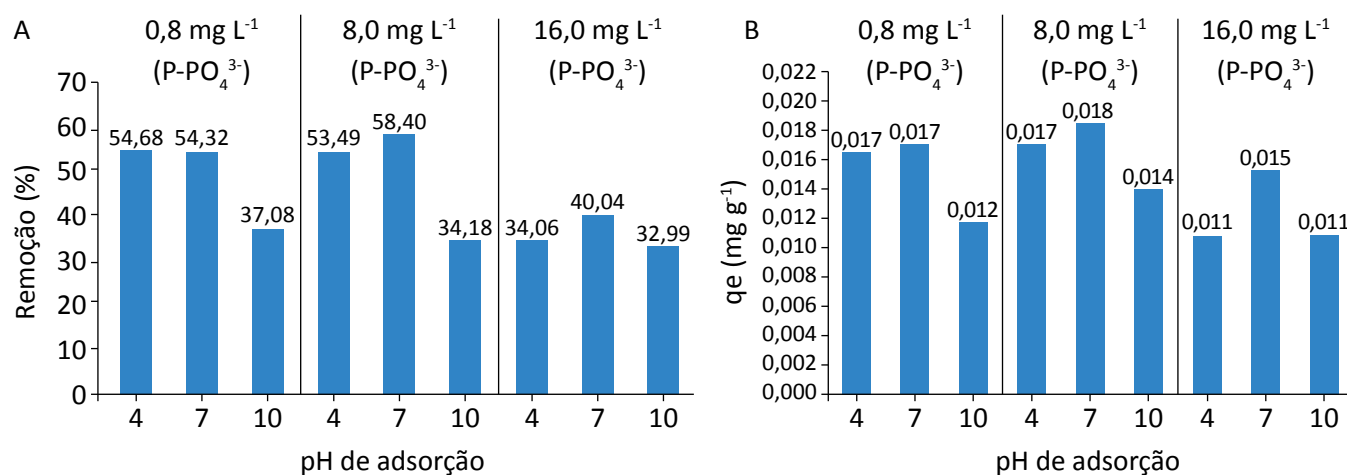


Figura 4 – (A) Porcentagem de remoção de glifosato e (B) massa de glifosato adsorvida por massa de argila em função da concentração de fósforo inorgânico e do valor de pH do meio.

CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que tanto a capacidade quanto a velocidade de adsorção do glifosato (formulação comercial) em superfícies conformadas por óxidos de ferro e alumínio, como a argila expandida, foram afetadas pelo aumento da concentração de fósforo inorgânico e do pH do meio.

Os ensaios cinéticos evidenciaram que, para as concentrações de 0,8 e 8 mg L⁻¹ de fósforo (P-PO₄³⁻), o mecanismo predominante na adsorção é o de pseudossegunda

ordem, enquanto para a concentração de 16 mg L⁻¹ é o intrapartícula, independentemente do pH.

Os resultados da análise de regressão múltipla demonstraram que, a cada aumento de 0,16 no valor de pH e 0,22 mg L⁻¹ na concentração de fósforo, a massa adsorvida de glifosato diminui em 0,000385 e 0,000205 mg g⁻¹, respectivamente. O pH próximo à neutralidade e concentrações de 8 mg L⁻¹ de fósforo foram as condições mais adequadas para a adsorção do glifosato com remoção de 58,4%, equivalente a 0,017 mg g⁻¹ de glifosato por massa de material adsorvente.

REFERÊNCIAS

- AGA, D.S.; LENCZEWSKI, M.; SNOW, D.; MUURINEN, J.; SALLACH, J.B.; WALLACE, J.S. Challenges in the measurement of antibiotics and in evaluating their impacts in agroecosystems: a critical review. *Journal of Environmental Quality Abstract*, v. 45, n. 2, p. 407-419, 2016. <https://doi.org/10.2134/jeq2015.07.0393>
- ALMEIDA, C.A.P.; MACHADO, C.; DEBACHER, N.A. Adsorption of methylene blue as a model for the use of Barro Branco as alternative adsorbent for color removal. *Progress in Colloid and Polymer Science*, v. 128, p. 278-282, 2004. <https://doi.org/10.1007/b97109>
- BARJA, B.C.; AFONSO, M.D. Aminomethylphosphonic acid and glyphosate adsorption onto goethite: A comparative study Environmental. *Science & Technology*, v. 39, n. 2, p. 585-592, 2005. <https://doi.org/10.1021/es035055q>
- BENTO, C.P.M.; GOOSSENS, D.; REZAEI, M.; RIKSEN, M.; MOL, H.G.J.; RITSEMA, C.J.; GEISSEN, V. Glyphosate and AMPA distribution in wind-eroded sediment derived from loess soil. *Environmental Pollution*, v. 220, parte B, p. 1079-1089, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.033>
- BHASKARA, B.L.; NAGARAJA, P. Direct sensitive spectrophotometric determination of glyphosate by using ninhydrin as a chromogenic reagent in formulations and environmental water samples. *Helvetica Chimica Acta*, v. 89, n. 11, p. 2686-2693, 2006. <https://doi.org/10.1002/hlca.200690240>
- BRASIL. Nota Técnica nº 23/2018/SEI/CREAV/GEMAR/GGTOX/DIRE3/ANVISA sobre as conclusões da reavaliação do Glifosato com as respectivas recomendações e proposta de minuta de RDC a ser submetida à consulta pública. Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2019. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/117833/Nota+t%C3%A9cnica+23+de+2018+-+Glifosato/faac89d6-d8b6-4d8c-8460-90889819aaf7>>. Acesso em: 11 fev. 2020.
- BRASIL. *Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde*. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. 2017.
- CANDELA, L.; ÁLVAREZ-BENEDÍ, J.; CONDESSO DE MELO, M.T.; RAO, P.S.C. Laboratory studies on glyphosate transport in soils of the Maresme area near Barcelona, Spain: Transport model parameter estimation. *Geoderma*, v. 140, n. 1-2, p. 8-16, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.02.013>
- CERVI, E.C.; POLETO, C. Ecological risk assessment of freshwater sediments in Brazil. *Revista Brasileira de ciências Ambientais*, n. 48, p. 1-20, 2018. <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820180234>

- CHEN, F.; ZHOU, C.; LI, G.; PENG, F. Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 9, Supl. 2, p. S1665-S1669, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.014>
- COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). *Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo, Apêndice D*. São Paulo: CETESB, 2017. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2019/10/Apêndice-D_-Índices-de-Qualidade-das-Águas.pdf>. Acesso em: 2 out. 2019.
- CRUZ, L.H.D.; SANTANA, H.D.; ZAIA, C.T.B.V.; ZAIA, D.A.M. Adsorption of glyphosate on clays and soils from Paraná State: effect of pH and competitive adsorption of phosphate. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 50, n. 3, p. 385-394, 2007. <https://doi.org/10.1590/S1516-89132007000300004>
- DIDERIKSEN, K; STIPP, S.L.S. The adsorption of glyphosate and phosphate to goethite: A molecular-scale atomic force microscopy study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 67, n. 18, p. 3313-3327, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01369-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01369-8)
- DIVISEKARA, T.; NAVARATNE, A.N.; ABEYSEKARA, A.S.K. Impact of a commercial glyphosate formulation on adsorption of Cd(II) and Pb(II) ions on paddy soil. *Chemosphere*, v. 198, p. 334-341, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.155>
- GIMSING, A.L.; BORGGAARD, O.K. Competitive adsorption and desorption of glyphosate and phosphate on clay silicates and oxides. *Royal Veterinary and Agricultural University, Department of Chemistry Clay Minerals*, v. 37, n. 3, p. 509-515, 2002. <https://doi.org/10.1180/0009855023730049>
- HUANG, D.; WU, J.; WANG, L.; LIU, X.; MENG, J.; TANG, X.; TANG, C.; XU, J. Novel insight into adsorption and co-adsorption of heavy metal ions and an organic pollutant by magnetic graphene nanomaterials in water. *Chemical Engineering Journal*, v. 358, p. 1399-1409, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.138>
- KHOURY, G.A.; GEHRIS, T.C.; TRIBE, L.; SÁNCHEZ, R.M.T.; AFONSO, M.S. Glyphosate adsorption on montmorillonite: An experimental and theoretical study of surface complexes. *Applied Clay Science*, v. 50, n. 2, p. 167-175, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.018>
- LI, J.; ZHANG, H. Adsorption-desorption of oxytetracycline on marine sediments: Kinetics and influencing factors. *Chemosphere*, v. 164, p. 156-163, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.08.100>
- MAYAKADUWA, S.S.; KUMARATHILAKA, P.; HERATH, I.; AHMAD, M.; AL-WABEL, M.; OK, Y.S.; USMAN, A.; ABDULJABBAR, A.; VITHANAGE, M. Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. *Chemosphere*, v. 144, p. 2516-2521, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.080>
- MOTTIER, A.; SÉGUIN, A.; DEVOS, A.; PABIC, C.L.; VOISEUX, C.; LEBEL, J.M.; SERPENTINI, A.; FIEVET, B.; COSTIL, K. Effects of subchronic exposure to glyphosate in juvenile oysters (*Crassostrea gigas*): From molecular to individual levels. *Marine Pollution Bulletin*, v. 95, n. 2, p. 665-677, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.10.026>
- NASCIMENTO, L.C.; NAVAL, L.P. Toxicidade determinada pelo uso dos agrotóxicos em organismos indicadores de qualidade de água. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais*, n. 53, p. 69-80, 2019. <https://doi.org/10.5327/Z2176-947820190466>
- ORCELLI, T.; MAURO, E.; URBANO, A.; VALEZI, D.; COSTA, A.; ZAIA, C.; ZAIA, D. Study of Interaction Between Glyphosate and Goethite Using Several Methodologies: an Environmental Perspective. *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 229, p. 1-18, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3806-1>
- PEREIRA, J. *Remoção de pesticidas em água utilizando adsorventes a base de borra de café*. 102f. Dissertação (Mestrado em Educação em Química) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2011.

- PEREIRA, R.C.; ANIZELLI, P.R.; DI MAURO, E.; VALEZI, D.F.; COSTA, A.C.S.; ZAIA, C.T.B.V.; ZAIA, D.A.M. The effect of pH and ionic strength on the adsorption of glyphosate onto ferrihydrite. *Geochemical Transactions*, v. 20, 2019. <https://doi.org/10.1186/s12932-019-0063-1>
- POSSAVATZ, J.; ZEILHOFER, P.; PINTO, A.A.; TIVES, A.L.; DORES, E.F.G.C. Resíduos de pesticidas em sedimento de fundo de rio na Bacia Hidrográfica do Rio Cuiabá, Mato Grosso, Brasil. *Ambiente & Água*, v. 9, n. 1, p. 83-96, 2014. <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1263>
- PRATA, F.; CARDINALI, V.C.B.; LAVORENTI, A.; TORNISIELO, V.L.; REGITANO, J.B. Glyphosate sorption and desorption in soils with distinct phosphorus levels. *Scientia Agricola*, v. 60, n. 1, p. 175-180, 2003. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90162003000100026>
- RODRIGUES, L.B.; OLIVEIRA, R.; ABE, F.R.; BRITO, L.B.; MOURA, D.S.; VALADARES, M.C.; GRISOLIA, C.K.; OLIVEIRA, D.P.; OLIVEIRA, G.A.R. Ecotoxicological assessment of glyphosate-based herbicides: Effects on different organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 36, n. 7, p. 1755-1763, 2017. <https://doi.org/10.1002/etc.3580>
- SIDOLI, P.; BARAN, N.; ANGULO-JARAMILLO, R. Glyphosate and AMPA adsorption in soils: laboratory experiments and pedotransfer rules. *Environmental Science and Pollution Research International*, v. 23, n. 6, p. 5733-5742, 2015. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5796-5>
- TÉVEZ, H.R.; AFONSO, M.S. pH dependence of Glyphosate adsorption on soil horizons. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, v. 67, n. 3, p. 509-516, 2015. Disponível em: <http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-33222015000300013&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 8 out. 2019.
- VITHANAGE, M.; MAYAKADUWA, S.S.; HERATH, I.; OK, Y.S.; MOHAN, D. Kinetics, thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using biochars from tea waste and rice husks. *Chemosphere* v. 150, p. 781-789, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.002>
- WAIMAN, C.V.; ARROYAVE, J.M.; CHEN, H.; TAN, W.; AVENA, M.J.; ZANINI, G.P. The simultaneous presence of glyphosate and phosphate at the goethite surface as seen by XPS, ATR-FTIR and competitive adsorption isotherms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 498, p. 121-127, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.03.049>
- WAIMAN, C.V.; AVENA, M.J.; REGAZZONI, A.E.; ZANINI, G.P. A real time in situ ART-FTIR spectroscopic study of glyphosate desorption from goethite as induced by phosphate adsorption: Effect of surface coverage. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 394, p. 485-489, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.12.063>
- YAMAGUCHI, N.; RUBIO, A.; BERGAMASCO, R. Activated carbon loaded with manganese and iron for glyphosate adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Ambiente & Água*, v. 14, n. 6, p. 1-15, 2019. <https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2414>
- YAN, W.; JING, C. Molecular Insights into Glyphosate Adsorption to Goethite Gained from ATR-FTIR, Two-Dimensional Correlation Spectroscopy, and DFT Study. *Environmental Science & Technology*, v. 52, n. 4, p. 1946-1954, 2018. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05643>
- YANG, Q.; WANG, X.; LUO, W.; SUN, J.; XU, Q.; CHEN, F.; ZHAO, J.; WANG, S.; YAO, F.; WANG, D.; LI, X.; ZENG, G. Effectiveness and mechanisms of phosphate adsorption on iron-modified biochars derived from waste activated sludge. *Bioresource Technology*, v. 247, p. 537-544, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.136>
- ZHANG, Q.; QU, Q.; LU, T.; KE, M.; ZHU, Y.; ZHANG, M.; ZHANG, Z.; DU, B.; PAN, X.; SUN, L.; QIAN, H. The combined toxicity effect of nanoplastics and glyphosate on *Microcystis aeruginosa* growth. *Environmental Pollution*, v. 243, parte B, p. 1106-1112, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.09.073>

