



UTILIZAÇÃO DE OZÔNIO NA DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA GLIFOSATO

Paola N. K. Rieth¹; Dieivisson da Silva dos Santos²; Bethania Brochier¹

Universidade do Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS, Unidade Acadêmica de Graduação, Curso de Engenharia Química. Av. Unisinos, 950, São Leopoldo - RS, Brasil.¹

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)²

paolarieth@edu.unisinos.br

Palavras-Chave: Ozonização, AMPA, HPLC.

Introdução

O glifosato [N-(fosfonometil)glicina] consolida-se como o herbicida de maior volume de uso global, sendo categorizado como um contaminante emergente de elevada persistência ambiental. Em 2015, a Agência Internacional para a Pesquisa do Câncer (IARC/OMS) elevou seu nível de alerta ao classificá-lo no Grupo 2A (provável cancerígeno para humanos), o que intensifica a busca por tecnologias de remediação eficazes. Os Processos Oxidativos Avançados (POAs), especialmente a ozonização, apresentam-se como soluções robustas devido ao elevado potencial de oxidação do ozônio (O_3) e sua capacidade de decomposição em oxigênio molecular, sem a geração de resíduos secundários persistentes. Diante da baixa seletividade dos métodos de tratamento convencionais, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência da ozonização na degradação de uma solução de glifosato (10 mL.L^{-1} do produto comercial *RoundUP*), concentração esta fundamentada em recomendações técnicas da Anvisa para o controle de pragas agrícolas comuns. A pesquisa buscou determinar o impacto do tempo de exposição e das vazões de alimentação (15 e 30 L.min^{-1}) na cinética de degradação do composto-pai e na formação de subprodutos.

Material e Métodos

O aparato experimental empregou um frasco de vidro (reator de ozonização), contendo solução reacional de glifosato comercial (10 mL.L^{-1}) conectado ao gerador de ozônio por descarga corona (AquaOz), utilizando ar comprimido como gás de alimentação. Foram avaliadas as vazões de alimentação de ar comprimido de 15 L.min^{-1} (tempo de reação de 90 min) e 30 L.min^{-1} (limitada a 40 min devido a restrições operacionais de transbordamento por formação intensa de bolhas).

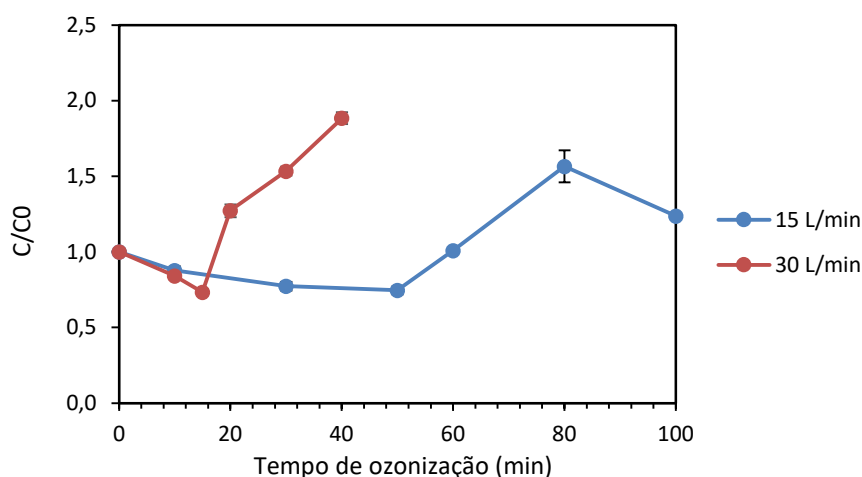
O monitoramento analítico seguiu duas rotas distintas. O método espectrofotométrico no visível (Vis-Spec) baseou-se na reação colorimétrica utilizando ninhidrina a 5% (m/v) e molibdato de sódio a 5% (m/v) como catalisador, com aquecimento em banho-maria (100°C) para formação

do complexo de cor púrpura de Ruhemann, quantificado a 570 nm. Paralelamente, utilizou-se Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC-DAD, Agilent Infinity 1260) com derivatização pré-coluna via FMOC-Cl (cloreto de 9-fluorenilmetoxycarbonila). A separação ocorreu em coluna Zorbax Eclipse XDB-C18 (40 °C) com detecção em 260 nm, embora a literatura (PIMENTA et al., 2020) aponte 264 nm como o comprimento de onda de máxima sensibilidade para o derivado FMOC.

Resultados e Discussão

A análise via espectrofotometria evidenciou uma "anomalia cinética" em ambas as vazões, caracterizada por um declínio inicial na concentração aparente (redução de ~25% nos primeiros 50 min para 15 L.min⁻¹ e 15 min para 30 L.min⁻¹), seguido por um aumento abrupto que superou a concentração inicial ($C/C_0 > 1$), conforme pode ser visualizado na Figura 1. Do ponto de vista da química analítica ambiental, esse fenômeno é explicado pela falta de seletividade da ninhydrina, que reage tanto com a amina secundária (glifosato) quanto com seu metabólito primário, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), que é uma amina primária. (AMARANTE JÚNIOR et al., 2002; PIMENTA et al., 2020) O aumento da absorvância reflete a "Demanda Total por Ninhydrina", em que o AMPA apresenta uma absorvância molar superior ou um sinal acumulativo que mascara o decaimento do glifosato. A maior estabilidade e solubilidade do AMPA em meio aquoso corroboram sua permanência e detecção majoritária após o início da oxidação. (AMARANTE JÚNIOR et al., 2002)

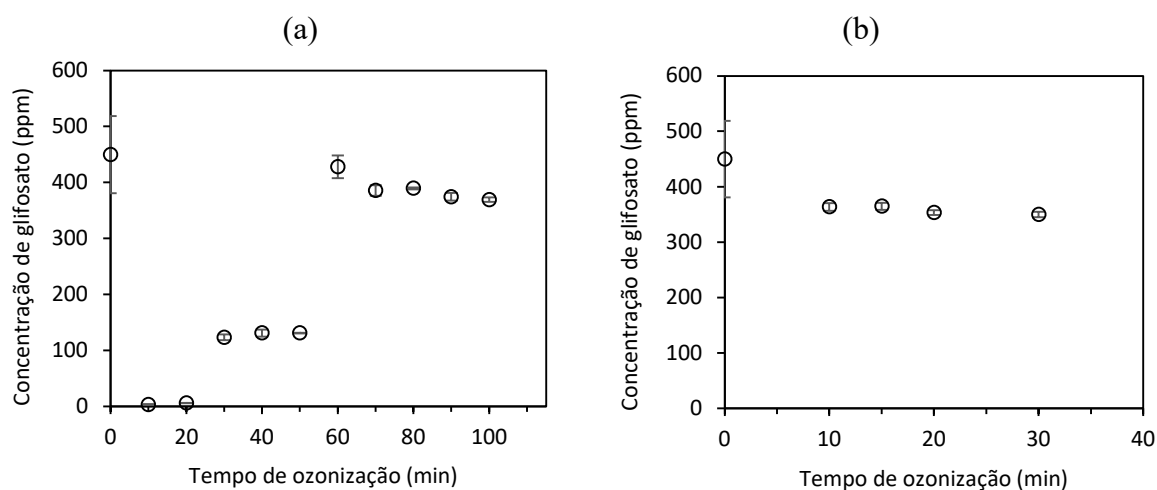
Figura 1 - Gráfico normalizado (C/C_0) em função do tempo para a degradação do glifosato em duas vazões (15 e 30 L.min⁻¹)



Em contraste, o método seletivo por HPLC confirmou a alta eficácia do processo na remoção da molécula original. Conforme pode ser observado na Figura 2a, na vazão de 15 L.min⁻¹, a concentração de glifosato decaiu de uma linha de base de 449,76 ppm para apenas 3,25 ppm em 10 minutos, representando 99,3% de eficiência. Observou-se, contudo, um aumento inconsistente na concentração medida após esse período, sugerindo uma cinética

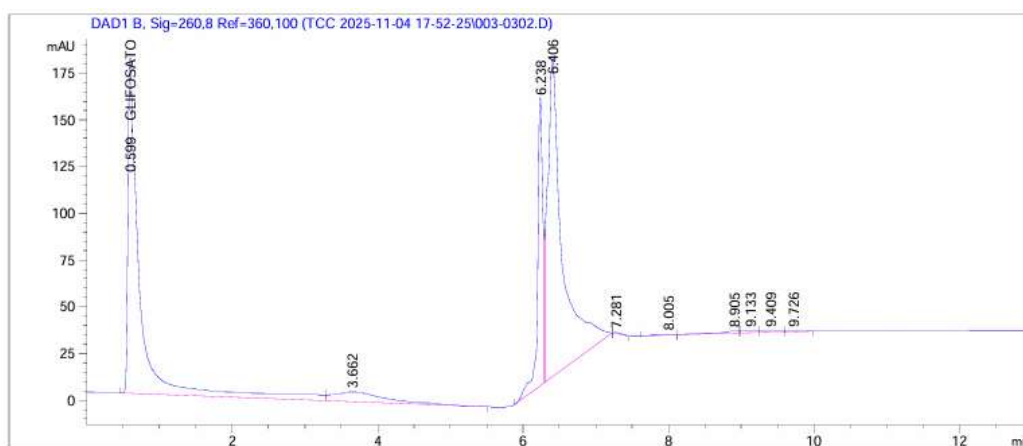
secundária complexa ou instabilidade do derivado FMOC-glifosato, conforme reportado em estudos de derivatização UV-vis. Para a vazão de 30 L.min⁻¹ (Figura 2b), a eficiência de remoção foi significativamente inferior (19,1%), resultado da interrupção precoce do experimento aos 40 minutos devido ao transbordamento físico do reator, o que limitou o tempo de contato gás-líquido efetivo.

Figura 2 – Concentração de glifosato em função do tempo após aplicação do ozônio com vazão de 15 L.min⁻¹ (a) e de 30 L.min⁻¹ (b) lido no HPLC



A presença de "outros picos" nos cromatogramas ratificou a formação de subprodutos, demonstrando a superioridade da técnica cromatográfica sobre a colorimétrica, que falha ao não distinguir os sinais dos intermediários gerados durante o processo oxidativo avançado. Ambos os cromatogramas podem ser observados nas Figuras 3 e 4.

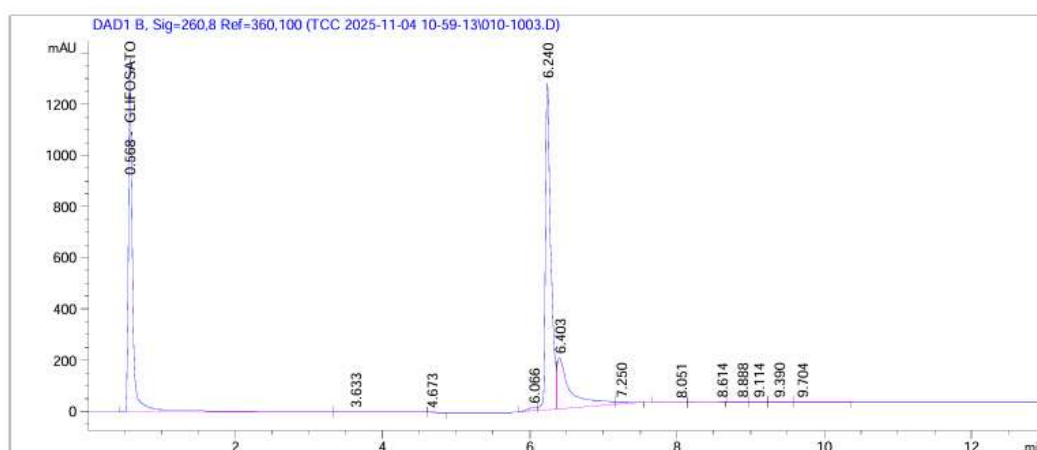
Figura 3 – Leitura em HPLC da concentração de glifosato no tempo de 30 minutos após aplicação do ozônio com vazão de 15 L.min⁻¹



Fonte: Laboratório de Microbiologia da UNISINOS



Figura 4 – Leitura em HPLC da concentração de glifosato no tempo de 30 minutos após aplicação do ozônio com vazão de 30 L.min⁻¹



Fonte: Laboratório de Microbiologia da UNISINOS

Isso se explica, pois o glifosato é estruturalmente uma amina secundária (N-(fosfonometil)glicina). A reação com FMOC-Cl é o método padrão-ouro para a análise de aminas por HPLC-DAD. O FMOC reage com o grupo amina do glifosato, "anexando" o grupo fluorenil, que é um cromóforo robusto e altamente responsivo a comprimentos de onda UV. Portanto, a presença de picos adicionais no cromatograma não implica necessariamente a presença de glifosato, pois podem corresponder a derivados de outros compostos aminados ou a subprodutos da derivatização com FMOC-Cl. Assim, a identificação do analito deve ser baseada na comparação com padrões analíticos e nas características cromatográficas do derivado FMOC-glifosato (Pimenta *et al.*, 2020).

Conclusões

A ozonização demonstrou ser uma tecnologia potente para a degradação do glifosato em matrizes aquosas, alcançando remoção quase completa (99,3%) sob vazão de 15 L.min⁻¹ em curto intervalo de tempo. O estudo identificou uma limitação crítica no uso do método da ninhidrina para monitoramento de POAs envolvendo glifosato, uma vez que a interferência do AMPA inviabiliza a quantificação precisa do composto-pai. Conclui-se que a avaliação da viabilidade real do sistema de remediação exige o uso de métodos cromatográficos seletivos. Recomenda-se, para trabalhos futuros, a inclusão de etapas de pré-concentração das amostras para viabilizar a quantificação do AMPA abaixo do limite de detecção atual, permitindo a realização de um balanço de massa rigoroso e a avaliação da toxicidade residual do efluente tratado.

Referências



AMARANTE JUNIOR, Ozelito Possidônio de; SANTOS, Teresa Cristina Rodrigues dos; BRITO, Natele Mesquita; RIBEIRO, Maria Lúcia. **Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação.** Quim. Nova, 25(4), 538-543, 2002.

COELHO, Edumar Ramos Cabral; REIS, Dariene Patricia. **Ultrafiltração na remoção de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas de abastecimento.** Eng. Sanit. Ambient., 26(5), 837-843, 2021.

PIMENTA, Emanuella Maria; SILVA, Fabio F. da; BARBOSA, Érica S.; CACIQUE, Ane P.; CASSIMIRO, Douglas L.; PINHO, Gevany P. de; SILVÉRIO, Flaviano O. **Quantification of glyphosate and AMPA by HPLC-ICP-MS/MS and HPLC-DAD: a comparative study.** J. Braz. Chem. Soc., 31(12), 2578-2588, 2020.