# UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL – EECA

# EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO NA DEGRADAÇÃO AERÓBIA DO GLIFOSATO EM REATOR DE LEITO FIXO

Débora Cristina Aguiar Chaves Paiva

GOIÂNIA 2017



# EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO NA DEGRADAÇÃO AERÓBIA DO GLIFOSATO EM REATOR DE LEITO FIXO

Dissertação apresentada à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária - PPGEAS da Escola de Engenharia Civil e Ambiental da Universidade Federal de Goiás. Área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, linha de pesquisa - Sistemas de Abastecimento de Água e de Esgotamento Sanitário, sob orientação da prof. Dr<sup>a</sup>. Renata Medici Frayne Cuba.

GOIÂNIA 2017 Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Paiva, Débora Cristina Aguiar Chaves Efeito da concentração de fósforo na degradação aeróbia do glifosato em reator de leito fixo [manuscrito] / Débora Cristina Aguiar Chaves Paiva 2017. 93 f.: il.
Orientador: Profa. Dra. Renata Medici Frayne Cuba. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Escola de Engenharia Civil e Ambiental(EECA), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária, Goiânia, 2017. Bibliografia. Inclui siglas, fotografias, abreviaturas, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista de tabelas. 1. Glifosato. 2. Argila Expandida. 3. Adsorção competitiva. 4. Cinética de biodegradação. 1. Cuba, Renata Medici Frayne, orient. II. Título.
CDU 628

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA	RSIDADE FEDERAL DE GO E ENGENHARIA CIVIL e AM PÓS-GRADUAÇÃO STRICT A AMBIENTAL E SANITÁRIA	IÁS BIENTAL <i>TO SENSU</i> EM - PPGEAS	<b>UFG</b>
ATA Mestrando (a): DÉBORA CRISTINA Título da Dissertação: EFEITO DA CON AERÓBIA DO GLIFOSATO EM REAT	<b>DE DEFESA 007</b> <b>AGUIAR CHAVE</b> CENTRAÇÃO DE FO OR DE LEITO FIXO	/ <b>2017</b> <b>S DE PAIVA</b> ÓSFORO NA DEG	RADAÇÃO
2. Comissão Examinadora: (PROFESS	SORES DOUTORES	\$)	
NOME	FUNÇÃO	ASSINATURA	AVALIAÇÂO
Renata Medici Frayne Cuba	Presidente/Orientadora		Ordenije de
Sandro Morais Pimenta (IFG)	Exam. Externo	not the A	Appounda
Eraldo Henriques de Carvalho (EECA)	Suplent Exam. Externo	chards hore pur j =	( I I I I I I I I I I I I I I I I I I I
Francisco Javier Cuba Terán (PPGEAS)	Examinador Interno	TID	pororada
Nora Katia Saavedra del Aguila (PPGEAS)	Suplent Exam. Interno	fine	11,010000
A Banca Examinadora, em 21/09/2017, 15h, i do candidato, decidiu: É <b>Pela aprovação do(a) candidato(a) por u</b>	na EECA - UFG, após c inanimidade;	exame da Defesa da	Dissertação e arguição
A Banca Examinadora, em 21/09/2017, 15h, n do candidato, decidiu: Pela aprovação do(a) candidato(a) por m Pela reprovação do(a) candidato(a) por Pela reprovação do(a) candidato(a) por Pela reprovação do(a) candidato(a) por Preencher após reformulação: O(A) aluno(a) apresentou as modificações s	na EECA - UFG, após c inanimidade; aioria; unanimidade; maioria. sugeridas no prazo de 30	) exame da Defesa da	Dissertação e arguição foi aprovada;
A Banca Examinadora, em 21/09/2017, 15h, i do candidato, decidiu: Pela aprovação do(a) candidato(a) por m Pela reprovação do(a) candidato(a) por m Pela reprovação do(a) candidato(a) por Pela reprovação do(a) candidato(a) por Preencher após reformulação: O(A) aluno(a) apresentou as modificações s O(A) aluno(a) não apresentou as modificações s	na EECA - UFG, após c inanimidade; aioria; unanimidade; maioria. sugeridas no prazo de 30 ões sugeridas pela banc	) exame da Defesa da ) dias e a dissertação a.	Dissertação e arguição foi aprovada;
<ul> <li>A Banca Examinadora, em 21/09/2017, 15h, n do candidato, decidiu:</li> <li>☑ Pela aprovação do(a) candidato(a) por m</li> <li>□ Pela aprovação do(a) candidato(a) por m</li> <li>□ Pela reprovação do(a) candidato(a) por</li> <li>□ O(A) aluno(a) apresentou as modificações s</li> <li>□ O(A) aluno(a) não apresentou as modificação</li> <li>□ O(A) aluno(a) não apresentou as modificação</li> <li>△ Autenticação</li> <li>Presidente da Comissão Examinadora</li> <li>21 de setembro de 2017</li> </ul>	ha EECA - UFG, após c inanimidade; aioria; unanimidade; maioria. sugeridas no prazo de 36 ões sugeridas pela banc Assinatur Débora	o exame da Defesa da o dias e a dissertação a. a do candidato:	Dissertação e arguição foi aprovada;

### **RESUMO**

O presente trabalho teve como objetivo investigar o desempenho de um reator aeróbio de leito fixo com biomassa aderida no tratamento de águas contaminadas com glifosato e diferentes concentrações de fósforo. Avaliou-se inicialmente o efeito de diferentes concentrações de fósforo na cinética de adsorção do glifosato em meio suporte por meio da determinação da curva de exaustão em sistema composto por coluna de adsorção preenchida com argila expandida. A solução de glifosato utilizada foi composta por produto comercial a base de sal de Di-amônio de Glifosato 445 g.L<sup>-1</sup> (370 g.L<sup>-1</sup> equivalente ácido) e água ultra purificada, com concentração final de glifosato de 8 mg. L<sup>-1</sup>. Nos ensaios adsortivos foram utilizadas concentrações de 0,8 mg.L<sup>-1</sup>; 8 mg.L<sup>-1</sup>; e 16 mg.L<sup>-1</sup>, e os valores de pH adotados foram: 4; 7 e 10. Os resultados obtidos demonstram a influência tanto do pH quanto dos íons fosfato na adsorção do glifosato em argila expandida, onde a cinética de adsorção demonstrou a influência de ambos os parâmetros, em geral, em concentrações mais elevadas de íons fosfato. Posteriormente avaliou-se o efeito de diferentes concentrações de fósforo na cinética de biodegradação do glifosato por meio da realização de perfis temporais do decaimento da concentração de glifosato e fósforo no mesmo sistema utilizado nos ensaios de adsorção com inoculação de lodo aeróbio na argila expandida. A solução de glifosato foi a mesma utilizada nos ensaios adsortivos na concentração de 15 mg.L<sup>-1</sup>, avaliando a degradação na presença das concentrações de 2,15 mg.L<sup>-1</sup>; 5,37 mg.L<sup>-1</sup>; 10,75 mg.L<sup>-1</sup>; 16,12 mg.L<sup>-1</sup>; 21,5 mg.L<sup>-1</sup>; 43 mg.L<sup>-1</sup> de fósforo. Os resultados demonstram a influência dos íons fosfato na cinética de degradação do glifosato em argila expandida, sendo possível observar a eficiência de tratamento do glifosato foi crescente à medida que se aumentou as concentrações de fósforo, indicando que a cinética de degradação esteve diretamente associada à cinética adsortiva. Os dados foram analisados por meio de regressão múltipla, a qual foi possível verificar com 95% de confiança o efeito do fósforo (p<0,05) sobre o processo de degradação.

Palavras-Chave: Glifosato, Argila expandida, Adsorção competitiva, Cinética de biodegradação.

### LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Estrutura molecular do herbicida glifosato	14
Figura 3.2 – Via de degradação biológica do glifosato	23
Figura 3.3 – Representação esquemática do ciclo operacional do RBS	25
Figura 3.4 - Representação esquemática do mecanismo suposto para adsorção do	
adsorbato pelo adsorvente	30
Figura 3.5 – Representação gráfica de cinética de consumo de substrato de ordem	
zero (A) e primeira-ordem (B)	34
Figura 5.1 – Sistema experimental utilizado no experimento: reator, bomba de	
circulação com conexões	37
Figura 5.2 – Termostato (A) e pedra porosa (B) no sistema	38
Figura 5.3 – Preparação de amostras de argila para MEV	49
Figura 6.1 – (A) Recipientes após o ensaio granulométrico e (b) massa de solo	
resultante da homogeneização da amostra	51
Figura 6.2 - Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da argila	
expandida: Superfície Interna (50X)	58
Figura 6.3 – Microscopia eletrônica de varredura da biomassa aderida à superfície	
externa da amostra de argila expandida utilizada como meio suporte: (a) destaque	
para diferentes morfologias; (b) destaque para colônia de microrganismos	78
Figura 6.4 – Microscopia eletrônica de varredura da superfície interna da amostra	
de argila expandida utilizada como meio suporte: 6.4a com resolução 500X e 6.4b	
com resolução 2.000X	79

## LISTA DE QUADROS

Quadro 5.1 – Análises realizadas nas Fases A e B, frequências e metodologias	
utilizadas	46

### LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Granulometria, massa específica, massa específica real, e	
absorção da argila expandida	27
Tabela 5.1 - Planejamento RCBD adotado no ensaio de adsorção	41
Tabela 5.2 – Composição do substrato sintético	42
Tabela 5.3 – Caracterização da água bruta	45
Tabela 5.4 – Planejamento FEM adotado no ensaio de biodegradação e	
concentrações de ortofosfato utilizadas	46
Tabela 5.5 – Periodicidade de amostragem	47
Tabela 6.1 – Análise granulométrica da argila expandida	50
Tabela 6.2 – Resultado dos ensaios de massa específica e absorção da argila	
expandida	52
Tabela 6.3 – Resumo do ajuste aos modelos cinéticos e seus respectivos $R^2$	52
Tabela 6.4 – Efeito do tempo, pH e fósforo sobre RGA	59
Tabela 6.5 - Resultado das análises de glifosato e DQO, e suas respectivas	
porcentagens de remoção	61
Tabela 6.6 - Valores das constantes cinéticas (k) do comportamento do	
fósforo e glifosato geradas a partir do modelo de primeira ordem residual	70
Tabela 6.7 - Resumo dos dados cinéticos gerados a partir dos ajustes ao	
modelo de primeira ordem residual com o respectivo percentual de	
tratamento	73
Tabela 6.8 - Efeito do tempo e fósforo sobre o percentual de tratamento do	
glifosato	75

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 3.1 – Relação da quantidade de fertilizantes vendidos no Brasil por ano	
(2006-2015)	14
Gráfico 3.2 - Quantidade de agroquímicos vendidos no Brasil por ano (2006-	
2015)	15
Gráfico 3.3 – Percentual de vendas de agroquímicos por cultura	15
Gráfico 6.1 – Ensaio 1 com melhor ajuste ao modelo intrapartícula	53
Gráfico 6.2 – Ensaio 2 com melhor ajuste ao modelo de pseudo-seguda-ordem	53
Gráfico 6.3 – Ensaio 3 com melhor ajuste ao modelo intrapartícula	53
Gráfico 6.4 – Ensaio 4 com melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda-ordem	54
Gráfico 6.5 – Ensaio 5 com melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda-ordem	54
Gráfico 6.6 – Ensaio 6 com melhor ajuste ao modelo de pseudo-primeira-ordem	54
Gráfico 6.7 – Ensaio 7 com melhor ajuste ao modelo intrapartícula	55
Gráfico 6.8 – Ensaio 8 com melhor ajuste ao modelo intrapartícula	55
Gráfico 6.9 – Ensaio 9 com melhor ajuste ao modelo intrapartícula	55
Gráfico 6.10 - Relação da porcentagem de glifosato adsorvido com relação ao	
tempo	57
Gráfico 6.11 – Superfície resposta da relação pH/fósforo sob a massa de glifosato	
adsorvida	60
Gráfico 6.12 – Gráfico de correlação entre os valores obtidos de DQO e glifosato	62
Gráfico 6.13 – Eficiência de remoção com 5 mg.L <sup>-1</sup> de Glifosato	62
Gráfico 6.14 – Eficiência de remoção com 10 mg.L <sup>-1</sup> de Glifosato	63
Gráfico 6.15 – Eficiência de remoção com 15 mg.L <sup>-1</sup> de Glifosato	64
Gráfico 6.16 – Perfil temporal da concentração de 5 mg.L <sup>-1</sup> de glifosato com	
ajuste ao modelo cinético de primeira-ordem com residual	65
Gráfico 6.17 – Perfil temporal da concentração de 10 mg.L <sup>-1</sup> de glifosato com	
ajuste ao modelo cinético de primeira-ordem com residual	66
Gráfico 6.18 – Perfil temporal da concentração de 15 mg.L <sup>-1</sup> de glifosato com	
ajuste ao modelo cinético de primeira-ordem com residual	67
Gráfico 6.19 – Perfil temporal da concentração de 0,79 mg.L <sup>-1</sup> de fósforo com	
ajuste ao modelo cinético de primeira-ordem com residual	68
Gráfico 6.20 – Perfil temporal da concentração de 1,47 mg.L <sup>-1</sup> de fósforo com	

ajuste ao modelo cinético de primeira-ordem com residual	69
Gráfico 6.21 – Perfil temporal da concentração de 2,15 mg.L <sup>-1</sup> de fósforo com	
ajuste ao modelo cinético de primeira-ordem com residual	69
Gráfico 6.22 – Perfil temporal da concentração de 15 mg.L <sup>-1</sup> de glifosato com 2,15	
mg.L <sup>-1</sup> de fósforo, ajustado ao modelo cinético de primeira-ordem com residual	71
Gráfico 6.23 – Perfil temporal da concentração de 15 mg.L <sup>-1</sup> de glifosato com 5,37	
mg.L <sup>-1</sup> de fósforo, ajustado ao modelo cinético de primeira-ordem com residual	71
Gráfico 6.24 – Perfil temporal da concentração de 15 mg.L <sup>-1</sup> de glifosato com	
10,75 mg.L <sup>-1</sup> de fósforo, ajustado ao modelo cinético de primeira-ordem com	
residual	71
Gráfico 6.25 – Perfil temporal da concentração de 15 mg.L <sup>-1</sup> de glifosato com	
16,12 mg.L <sup>-1</sup> de fósforo ajustado ao modelo cinético de primeira-ordem com	
residual	72
Gráfico 6.26 – Perfil temporal da concentração de 15 mg.L <sup>-1</sup> de glifosato com 21,5	
mg.L $^{-1}$ de fósforo ajustado ao modelo cinético de primeira-ordem com residual	72
Gráfico 6.27 – Perfil temporal da concentração de 15 mg.L <sup>-1</sup> de glifosato com 43	
mg.L <sup>-1</sup> de fósforo ajustado ao modelo cinético de primeira-ordem com residual	72
Gráfico 6.28 – Relação da concentração de fósforo utilizada com o valor de k	
obtido	73
Gráfico 6.29 – Perfil OD e glifosato relacionados ao tempo de ensaio	74
Gráfico 6.30 - Superfície resposta da relação tempo/fósforo sob a massa de	
glifosato adsorvida	76
Gráfico 6.31 – Relação da concentração de fósforo com a eficiência de tratamento	
do glifosato	77
Gráfico 6.32 - (a) Análise termogravimétrica de argila expandida pura, sem	
biomassa aderida (não introduzida no reator); (b) Análise termogravimétrica de	
argila expandida com biomassa aderida (retirada do reator)	80

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	REVISÃO DE LITERATURA	14
3.1	AGRONEGÓCIO	14
3.2	IMPACTOS NA SAÚDE HUMANA E MEIO AMBIENTE	
	GERADOS PELO USO DE AGROQUÍMICOS	16
3.2.1	Aspectos gerais	16
3.2.2	Agroquímicos	16
3.2.2.1	Informações gerais sobre o herbicida glifosato	17
3.3	TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DE GLIFOSATO	20
3.3.1	Aspectos gerais	20
3.3.2	Processos biológicos para tratamento de glifosato	21
3.3.3	Reator biológico	24
3.3.4	Meio suporte	25
3.4	MODELOS CINÉTICOS	29
3.4.1	Cinética de adsorção	29
3.4.2	Cinética de biodegradação	32
4	HIPÓTESES	35
5	MATERIAIS E MÉTODOS	36
5.1	LOCAL DE ESTUDO	36
5.2	PROTOCOLO EXPERIMENTAL	36
5.3	SISTEMA EXPERIMENTAL	36
5.4	MEIO SUPORTE	38
5.4.1	Caracterização física da argila expandida	38
5.4.2	Avaliação da capacidade adsortiva do glifosato pela argila	
	expandida em função do pH e concentração de fósforo do meio	39
5.5	ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO	42
5.5.1	Aspectos gerais	42
5.5.2	Inóculo utilizado no tratamento biológico	43

5.5.3	Condições de operação do sistema de tratamento biológico	43
5.5.4	Avaliação da influência da concentração de fósforo na eficiência do	
	tratamento biológico do glifosato	45
5.5.5	Monitoramento do tratamento biológico	46
5.5.6	Ensaios Cinéticos de biodegradação	47
5.5.7	Análise estatística para avaliação das hipóteses em estudo	48
5.5.8	Análises do meio suporte com biofilme após a operação do reator	49
5.5.8.1	Microscopia eletrônica de varredura	49
5.5.8.2	Análise termogravimétrica	49
6	RESULTADOS	50
6.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA ARGILA EXPANDIDA	50
6.1.1	Avaliação da capacidade adsortiva do glifosato pela argila	
	expandida em função do pH e concentração de fósforo do meio	52
6.2	ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO	61
6.2.1	Eficiência do tratamento de glifosato	61
6.2.2	Cinética de biodegradação	65
6.2.3	Avaliação da interferência do fósforo na cinética de degradação do	
	glifosato	70
6.2.4	Resultados das análises do meio suporte com biofilme após a	
	operação do reator	78
7	CONCLUSÃO	81
8	REFERÊNCIAS	82

### 1 INTRODUÇÃO

Como consequência do aumento da população, a produção agrícola presenciou um crescimento acelerado também em sua demanda. Com uma população brasileira de 202.033.670 habitantes e uma taxa média anual de crescimento em aproximadamente 0,8% ao ano em 2010 (IBGE, 2014), os produtores agrícolas pressionados por esse fenômeno buscam meios alternativos para aprimorar e suprir a demanda por seus produtos.

Dentre esses meios encontra-se o uso de insumos agrícolas como os agroquímicos cujo principal objetivo é minimizar as perdas no plantio, principalmente, àquelas ocasionadas por ervas daninhas. Entre os representantes dessa classe de produtos, destaca-se o glifosato, considerado o herbicida mais utilizado no mundo por possuir propriedades de amplo espectro, não seletividade, sistêmico e apresentar toxicidade relativamente baixa em animais.

Apesar de o glifosato apresentar forte interação com o solo sua presença em corpos d'agua se dá por meio de processos de transporte entre compartimentos ambientais, como a lixiviação e, principalmente, por escoamento superficial que o transporta adsorvido às partículas do solo erodido ou em solução. Desta forma, a presença de glifosato em águas superficiais já é uma questão que tem direcionado pesquisadores a estudarem metodologias de remediação ou remoção desse contaminante.

As tecnologias de tratamento para remoção de glifosato envolvem, principalmente, processos físico-químicos, como adsorção ou processos oxidativos que apesar de eficientes, podem apresentar limitações para sua aplicação como, por exemplo, custos e complexidade. Desta forma, os processos biológicos podem ser vistos como formas alternativas de tratamento devido à utilização do metabolismo de microrganismos para a remoção de contaminantes, resultando assim em um produto final mais simples e sem utilização de compostos químicos.

No entanto, o que se observa em diferentes trabalhos apresentados na literatura são propostas de tratamento utilizando substratos sintéticos ou organismos específicos obtidos por meio de purificação, de forma que os resultados obtidos podem não representar o processo quando ocorrido em águas ambientais, que além de apresentar maior diversidade microbiológica podem conter compostos que venham a interferir no processo de degradação, como por exemplo, o fósforo advindo tanto de áreas agrícolas quanto de despejos de efluentes.

A presença de fósforo em águas contaminadas com glifosato pode influenciar no processo de biodegradação deste composto, seja interferindo na biodisponibilidade do glifosato devido à competição entre o herbicida e o fósforo pelos sítios de adsorção específicos do meio suporte comumente utilizado em reatores biológicos ou até mesmo em lodos e sedimentos em sistemas naturais ou pela competição por substrato, visto que o glifosato também pode ser utilizado como fonte de fósforo por microrganismos, aumentando sua biodegradação.

Desta forma o presente trabalho se justifica pela necessidade de um estudo mais aprofundado a cerca da possível influência que o fósforo pode exercer em sistemas de tratamento biológicos de leito fixo que visem à remoção do glifosato.

### **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral é investigar o desempenho de um reator aeróbio de leito fixo com biomassa aderida no tratamento de águas contaminadas com glifosato e diferentes concentrações de fósforo.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos são: avaliar o efeito de diferentes concentrações de fósforo por meio da cinética de adsorção do glifosato em meio suporte; e avaliar o efeito de diferentes concentrações de fósforo por meio da cinética de biodegradação.

### **3 REVISÃO DE LITERATURA**

### 3.1 AGRONEGÓCIO

Segundo a Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (FAO) a produção de alimentos para suprir a demanda populacional de nove bilhões de habitantes estimados para 2050, deverá crescer 70%, quando comparado com os dias atuais. No Brasil o panorama não é diferente, a produção total agrícola mais do que dobrou em volume no ano de 2013 quando comparada ao registrado em 1990 e a produção pecuária praticamente triplicou (FAO, 2015).

Nesse cenário, o agronegócio tem se tornado uma das principais atividades econômicas do Brasil. No primeiro semestre de 2015 acumulou um Produto Interno Bruto (PIB) de R\$ 1,225 trilhão, sendo R\$ 827,46 bilhões (67,5%) referentes ao ramo agrícola e R\$ 397,96 bilhões (32,5%), ao pecuário (IBGE, 2014).

Com uma população de 202.033.670 habitantes e uma taxa média anual de crescimento em aproximadamente 0,8% ao ano (IBGE, 2014) os produtores agrícolas, pressionados pelo aumento no consumo, buscam meios alternativos para aprimorar e suprir a demanda de seus produtos. Entre as alternativas encontradas destacam-se o uso de fertilizantes (nitrogênio, fósforo e potássio) que de 2006 a 2015 aumentou em 30% a quantidade de produto entregue ao consumidor final (Gráfico 3.1) e agroquímicos que no mesmo período, apesar da queda no ano de 2015, ainda teve 58% de aumento no consumo com relação ao ano de 2006 (Gráfico 3.2).





Fonte: SINDIVEG, 2016.



Gráfico 3.2 – Quantidade de agroquímicos vendidos no Brasil por ano (2006-2015)

No que diz respeito a Goiás o agronegócio, também, é uma das atividades econômicas de destaque subsidiando grande parte da agroindústria no país, em especial no mercado de carnes, derivados do leite e de soja, além da produção sucroalcooleira (SINDIVEG, 2016).

No ano de 2013 a produção total foi de 90.082.092t., sendo que as três culturas com maior participação relativa na agricultura do Estado de Goiás, em termos de valor da produção foram: soja, milho e cana-de-açúcar, com participação relativa conjunta de 78,74%, sendo estas também as principais culturas em que se utilizam agroquímicos (Gráfico 3.3) levando o Estado a ocupar o 5º lugar no ranking nacional de vendas, representando 9% do total (SINDIVEG, 2016).





Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2010), no percentual dos ingredientes ativos de agroquímicos distribuídos por classe de uso no

Fonte: SINDIVEG, 2016.

Fonte: SINDIVEG, 2016.

Brasil em 2005, destacaram-se na classe dos herbicidas o 2,4-D ácido e Atrazina que somados representam 18% e o glifosato com 63,6% do total.

Apesar de não ter sido possível encontrar na literatura levantamento sobre os principais tipos de agroquímicos utilizados na agricultura em Goiás, pode-se inferir que o mesmo seja o glifosato, visto que esse é um dos principais compostos utilizados na plantação de cana, soja e milho (CETESB, 2010).

### 3.2 IMPACTOS NA SAÚDE HUMANA E MEIO AMBIENTE GERADOS PELO USO DE AGROQUÍMICOS

#### **3.2.1** Aspectos gerais

Apesar de os benefícios econômicos e na produtividade, a utilização inadequada de insumos agrícolas, como os agroquímicos podem gerar invariavelmente, impactos adversos ao meio ambiente, comprometendo a sustentabilidade dos ecossistemas naturais e agrícolas a médios e longos prazos (VEIGA, 2007).

Nesse cenário, a degradação dos recursos hídricos deve ser vista com especial atenção, visto que parte significativa desses compostos pode alcançar as águas superficiais por meio do escoamento superficial e lixiviação que os transporta adsorvidos às partículas do solo erodido ou em solução (FIGUEIRÊDO et al., 2007).

### 3.2.2 Agroquímicos

O Decreto 4.074, de 4 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei 7.802/1989, em seu artigo 1°, inciso IV, define os agroquímicos como:

Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias de produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 2002).

Os agroquímicos foram desenvolvidos de forma a potencializar a ação biocida, visando alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa

de seres considerados nocivos, representando um risco em potencial para todos os organismos vivos (VEIGA, 2007).

Dentre os efeitos sobre a saúde humana decorrentes da ingestão, seja de água ou alimentos, contaminados por agroquímicos, destacam-se: problemas no fígado e no sistema nervoso central, como dores de cabeça, tonturas, irritabilidade, movimentos musculares involuntários; e problemas com os sistemas cardiovasculares e reprodutivos, com algumas evidências de desregulação endócrina e problemas nos olhos, rins, baço, além de anemia e aumento do risco de desenvolver câncer. Efeitos esses, que variam de acordo com o princípio ativo envolvido (NETO; SARCINELLI, 2009).

Em Goiás, Pasqualetto et al. (2001) após analisarem 32 amostras de mananciais, do período de 1998 até o 1º semestre de 2001 do Estado de Goiás, a partir de dados coletados em laboratórios da SANEAGO, verificaram que o Ribeirão João Leite, reservatório majoritário para o abastecimento público, apresentou um maior número de amostras contaminadas por agroquímicos. Apesar de não especificar quais são, nem mesmo as porcentagens encontradas, o estudo afirma que fazem parte de espécies organocloradas e fosforadas.

Resultados de estudo conduzido por Alves et al. (2010) demonstraram que em todas as regiões do estado de Goiás ocorreram níveis altos de pesticidas organoclorados nos recursos hídricos e as regiões mais contaminadas foram as regiões mais impactadas pela degradação do Cerrado, devido à intensa atividade agrícola.

Com relação às classes de agroquímicos mais utilizados no Estado de Goiás, há em média 1300 produtos cadastrados segundo informações da Agência Goiana de Defesa Agropecuária (AGRODEFESA, 2016), entre os produtos cadastrados encontrase o glifosato, que devido ao perfil agrícola do estado, acredita-se ser o mais consumido.

### 3.2.2.1 Informações gerais sobre o herbicida glifosato

O Glifosato (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>NO<sub>5</sub>P), com estrutura molecular representada na Figura 3.1, é considerado atualmente o herbicida mais consumido no Brasil, com cerca de 150 milhões de L.ano<sup>-1</sup>, foi descoberto em 1970 nos EUA. É um herbicida que age na inibição específica da enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato, que participa na via metabólica da biossíntese de compostos aromáticos, como os aminoácidos tirosina, fenilalanina e triptofano, essenciais ao crescimento das plantas (PAGANELLI et al., 2010) motivo pelo qual acredita-se que sua toxicidade em animais seja baixa. O composto é sistêmico, pós-emergente e não apresenta seletividade, assim, não é metabolizado pela planta, fato que contribui para que quase toda a concentração do ingrediente ativo aplicado chegue ao solo na sua forma original (TONI; SANTANA; ZAIA, 2006).

Figura 3.1 – Estrutura molecular do herbicida glifosato



n-(fosfonometil)glicina

#### Fonte: NETO, 2009.

Segundo Queiroz et al. (2011), o composto, assim como outros agroquímicos, pode alcançar os recursos hídricos por meio de processos de transporte entre compartimentos ambientais como a lixiviação e, principalmente, o escoamento superficial que pode ocorrer através do transporte do herbicida adsorvido às partículas do solo erodido ou em solução.

Outra forma do glifosato alcançar os recursos hídricos é por meio da sua aplicação direta em reservatórios com o intuito de controlar plantas aquáticas, porém, apesar de esta prática ser utilizada em diferentes países como Estados Unidos e Japão, no Brasil ela não é permitida, devido aos possíveis impactos ambientais que o herbicida pode causar (SOUZA, 2013).

Em ambiente aquático, o glifosato se caracteriza por ser um composto altamente solúvel, apresentando valor de 12 g.L<sup>-1</sup> a temperatura de 25°C e a permanência do herbicida é influenciada pelos processos de degradação física, química ou biológica da substância (QUEIROZ et al., 2011), tem comportamento de ácido fraco, com quatro constantes de dissociação (pKa): <2,0; 2,6; 5,6; 10,6 (COUTINHO; MAZO, 2005).

Estudo realizado por Silva, Peralba e Mattos (2003) com objetivo de determinar a presença do herbicida glifosato e do seu metabólito AMPA nas águas superficiais da microbacia hidrográfica arroio Passo do Pilão em Pelotas-RS, foram

coletadas amostras em áreas livres de pressão agrícola e áreas de intensa atividade agrícola, foi possível detectar a presença do herbicida depois de 30 e até mesmo 60 dias em ambas as áreas amostradas, demonstrando a sua persistência principalmente em meio aquoso.

A Resolução 357/05 determina uma concentração máxima de 65  $\mu$ g.L<sup>-1</sup> de glifosato em águas doces de classe 1 e 2, e de 280  $\mu$ g.L<sup>-1</sup> nas de classe 3 (CONAMA, 2005). No entanto, a Portaria 2.914/11 que determina os padrões de potabilidade de águas para consumo humano estabelece uma concentração máxima de 500  $\mu$ g.L<sup>-1</sup>.

As baixas concentrações presentes na legislação estão relacionadas com o fato dos possíveis efeitos que o composto pode apresentar. Segundo Monsanto (2011) a classificação quanto ao potencial de periculosidade ambiental do glifosato é de IV, que significa pouco ou muito pouco perigoso, sendo também pouco tóxico. Se utilizado com as recomendações da bula, o herbicida não apresenta riscos ao meio ambiente.

Entretanto, por meio de estudos científicos, principalmente com as formulações comerciais do glifosato (PIENIAZEC et al., 2004; KOLLER et al., 2012) têm sido comprovado que a substância possui potencial cancerígeno, mutagênico e persistente. Isso ocorre porque, embora o glifosato puro apresente baixa toxicidade, alguns componentes considerados inertes em formulações comerciais podem provocar efeitos tóxicos em células animais, como exemplo cita-se os surfactantes, cuja finalidade é impedir a formação de gotas e o alcance de áreas da planta além das folhas pulverizadas (AMARANTE Jr et al., 2002). Desta forma a Organização Mundial da Saúde (OMS) reclassificou o produto e suas formulações para altamente perigoso (OMS, 2014).

Estudos realizados com Tilapia do Nilo mostraram que o glifosato provoca alterações histopatológicas em diferentes órgãos (AYOOLA, 2008), em humanos pode ser absorvido pelo trato gastrintestinal, pele ou pulmões podendo causar sintomas de intoxicação leve que podem incluir cólicas, náuseas, vômitos, diarréias, ulceração do trato gastrintestinal, hipotensão, lesão hepática e renal, já uma intoxicação severa irá apresentar além dos sintomas já mencionados insuficiência respiratória e renal, convulsões, coma e eventualmente morte (IPCS INCHEM, 1996).

Em outro estudo Benachour (2009) mostrou que o herbicida pode provocar danos nas células umbilicais, placentárias e embrionárias e até mesmo a morte celular.

Devido aos significantes impactos que o uso dos pesticidas pode causar, não somente sobre o meio ambiente e sua biota, mas também sobre a saúde humana, em várias áreas da química e, principalmente, da engenharia, são pesquisadas e adotadas, medidas de tratamento e soluções para tratar o glifosato e impedir possíveis impactos (FIGUEIRÊDO et al., 2007).

### **3.3 TECNOLOGIAS DE TRATAMENTO DO GLIFOSATO**

#### **3.3.1** Aspectos gerais

O estabelecimento de leis que regulam o gerenciamento ambiental, aliado à pressão governamental e opinião pública faz com que seja necessário o desenvolvimento de tecnologias mais limpas para tratamento de resíduos e remediação de ambientes contaminados (BRITO et al., 2004). As tecnologias de tratamento para remoção de contaminantes podem envolver processos físico-químicos, biológicos ou a combinação dos mesmos.

Quando se trata de ambientes naturais pode-se ter a atuação conjunta de dois ou mais processos, e geralmente um deles é o processo biológico. Devido a seu potencial em quebrar substâncias e compostos complexos por ação natural via metabolismo bacteriano os processos biológicos são ambientalmente mais adequados, pois não geram resíduos com compostos químicos potencialmente nocivos (MARONEZE et al., 2014).

Os processos aeróbios envolvem a introdução de oxigênio para a decomposição da matéria orgânica presente no meio, que é assimilada como fonte de carbono e energia, tendo como o aceptor de elétrons o oxigênio molecular ( $O_2$ ) e como produto final a formação de gás carbônico ( $CO_2$ ) e água ( $H_2O$ ) durante a mineralização da matéria orgânica.

Segundo Von Sperling (1996) as bactérias aeróbias são bastante sensíveis a fatores ambientais e operacionais que podem influenciar diretamente em seu metabolismo de forma a interferir no seu crescimento. Como exemplo desses fatores tem-se a temperatura, o pH, a concentração de oxigênio dissolvido e à presença de constituintes tóxicos ou inibitórios, que exercem influência direta sobre o crescimento desses microrganismos.

As condições ambientais ideais para um sistema são o valor do pH na faixa de 6,5 – 8,5, temperatura variando de 20° à 30°C e concentração de oxigênio dissolvido (OD) entre 1 e 4 ppm. Como regra geral a relação mássica ideal entre os nutrientes para o tratamento aeróbio é estabelecida em 100:5:1, ou seja, para cada 100 g de matéria

orgânica, em valores de (DBO; DQO; ou C) presente no efluente, são necessários 5 g de nitrogênio (N) e 1 g de fósforo (P) (VON SPERLING, 1996).

Sendo assim, apesar das vantagens de processos físico-químicos no tratamento de compostos, o processo biológico, por vezes denominado biorremediação, ainda é uma alternativa ecologicamente mais adequada e eficaz para o tratamento de ambientes contaminados (GAYLARD; BELLINASCO; MANFIO, 2005).

#### 3.3.2 Processos biológicos para tratamento de glifosato

Diversos estudos estão relacionados à degradação biológica do glifosato, porém, de forma geral, abordam processos biológicos direcionados a descontaminação de amostras de solo (SHUSHKOVA; ERMAKOVA; LEONTIEVSKY, 2010, ANDRIGHETTI et al, 2014, YU et al, 2015) e sob condições específicas. Entretanto, com base nesses estudos, pode-se afirmar que processos aeróbios são eficazes, à exemplo de Andrighetti et al (2014), que buscaram avaliar a capacidade de degradação biológica do glifosato aplicando bactérias isoladas do solo em biorreator aeróbio, e obtiveram 99,9% de remoção do herbicida na concentração de 500 mg.L<sup>-1</sup>, em menos de 5 dias.

Estudos voltados para a degradação do glifosato em meio aquoso são direcionados aos processos físico-químicos, como adsorção (CHEN et al, 2016; RIVOIRA et al, 2016), processos oxidativos (SOUZA, et al, 2013, LAN et al, 2016) e membranas (SHEN, et al, 2014). Já, a aplicação de processos biológicos para remediação de recursos hídricos é escassa na literatura (OLAWALE; AKINSOJI, 2011) sendo que a maioria está direcionada a descontaminação do solo (SHUSHKOVA; ERMAKOVA; LEONTIEVSKY, 2010, ANDRIGHETTI et al, 2014, YU et al, 2015) e sob condições específicas. Entretanto, com base nesses estudos, pode-se afirmar que processos aeróbios são eficazes em qualquer meio, à exemplo de Andrighetti et al (2014), que obtiveram 99,9% de remoção do herbicida, a partir de uma concentração inicial de 500 mg.L<sup>-1</sup>, em menos de 5 dias, utilizando um biorreator aeróbio inoculado com bactérias isoladas do solo.

Para o tratamento de efluentes industriais contendo glifosato, o tratamento biológico também pode ser utilizado. Segundo informações fornecidas pela Monsanto, a empresa utiliza tanques de aeração biológica para o tratamento de seus efluentes, incluindo os mecanismos de degradação biológica e/ou volatilização. Tal informação é

pertinente no âmbito da avaliação de processos biológicos, pois, geralmente, os efluentes industriais apresentam elevada concentração do poluente alvo, como no caso específico, do tratamento dos efluentes do processo de fabricação glifosato cujas as concentrações do herbicida podem alcançar até 27000 mg.L<sup>-1</sup>, além de outros elementos como fósforo total e ortofosfato com 18550 mg.L<sup>-1</sup> e 1810 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. (MONNING et al. 1980)

Testes realizados com esse efluente revelaram que a degradação biológica apresentou uma remoção do glifosato em 89,6% e de fósforo total e ortofosfato de 95% e 98,4%, respectivamente (MONNING et al. 1980), destacando-se assim, os processos biológicos para tratamento e remoção dessas substâncias em baixas ou altas concentrações em meio aquoso.

Amarante (2002) descreve uma via de degradação biológica do glifosato (Figura 3.2) presente tanto no solo quanto na água, sendo que no meio aquoso o processo ocorre mais lentamente visto o número inferior de microrganismos presentes no meio quando comparado com o solo.





Fonte: Amarante Jr., 2002.

O principal composto químico resultante das transformações bioquímicas é o ácido aminometilfosfônico (AMPA) sendo a sarcosina o metabólito intermediário e alternativo (ALMEIDA, 2012). Enquanto a degradação do glifosato pode ser relativamente rápida, devido à grande variedade de microrganismos que usam o composto como fonte de energia, segundo Rodrigues e Almeida (2005) o AMPA é mais persistente, pois ele é adsorvido com mais facilidade em partículas de solo e sedimentos.

Com as transformações bioquímicas do herbicida, há a formação de substâncias que podem se dissipar por volatilização, processo esse que corresponde a um dos problemas associados ao tratamento biológico. Segundo Freire et al. (2000) para contornar esse inconveniente, desenvolveu-se sistemas de reatores, que possuem outras vantagens como a uniformização, otimização e aceleração de processos, controle das condições ambientais ideais, simplicidade do sistema e utilização de pequenas áreas.

### **3.3.3 Reator biológico**

É comumente denominado de reator, um sistema de tratamento que ocorre num volume definido por limites físicos. Esses sistemas são utilizados para o tratamento de uma ampla variedade de compostos orgânicos e inorgânicos assim como podem apresentar diferentes configurações. (VON SPERLING, 1996).

Segundo Pescador e Cybis (2001) alguns sistemas de tratamentos biológicos convencionais são limitados devido à necessidade de grandes áreas, principalmente em climas subtropicais e frios, como as lagoas de estabilização. Como alternativas de tratamento para pequenas comunidades, loteamentos e pequenas indústrias que podem apresentar funcionamento descontínuo (um turno diário) ou períodos sazonais, pode-se assim citar os Reatores em Bateladas Sequenciais (RBS).

O RBS apresenta-se como uma alternativa viável devido ao baixo custo de implantação e operação (quando comparado aos sistemas de tratamento convencionais) bem como sua capacidade de atender aos padrões exigidos para emissão de efluentes (PESCADOR; CYBIS, 2001).

RBS são sistemas com periodicidade de alimentação e descarte que são usados com êxito em tratamento de efluentes domésticos e industriais. A tecnologia dos RBS procede ao uso do processo de lodos ativados com fluxo contínuo, porém não é uma atividade recente. É aplicada em processos biológicos principalmente aeróbios, mas

também utilizada onde condições anaeróbias e anóxicas são mantidas de modo promover a redução de nutrientes (ARORA; BARTH; UMPHES, 1985; CYBES HORAN, 1995).

Segundo Betto, Hemkemeier e Koetz (2013) um sistema de batelada funciona como um sistema de lodo ativado para tratamento de efluentes, nos quais são identificadas cinco etapas distintas, sendo elas: enchimento, reação, sedimentação, descarte, e se necessário a etapa de descanso como representado na Figura 3.3.



Figura 3.3 - Representação esquemática do ciclo operacional do RBS

Fonte: SANTOS; CYBIS; GEHLING, 2007.

No entanto, apesar de se apresentar eficiente na remoção de matéria orgânica, esse sistema com biomassa em suspensão, precisa do tempo de sedimentação, além de apresentar perdas de parte da biomassa durante a etapa de descarga (SANTOS; CYBIS; GEHLING, 2007). Segundo Araújo (2011) para contornar essas desvantagens, têm-se utilizado meios suportes para a imobilização da biomassa, procedimento esse que retém os microrganismos dentro do reator fixados no meio suporte na forma de biofilmes.

### **3.3.4 Meio suporte**

O uso de meios suportes, para a imobilização da biomassa no interior dos reatores apresenta, entre outras vantagens, a proteção contra fatores ambientais; maior disponibilidade de nutrientes; cooperação metabólica entre os microrganismos; aumento no tempo de retenção celular e da concentração de biomassa no reator; aumento das velocidades de conversão dos substratos; redução no volume dos reatores; e redução da suscetibilidade a choques de cargas orgânicas e temperatura (DAVEY; O'OTOOLE, 2000; PONTES, 2009).

Um dos pré-requisitos principais para a formação de biofilmes é a aderência da célula microbiana à superfície sólida (meio suporte). A velocidade de formação desse biofilme varia não só em função das células bacterianas que o constituem, mas também

pelas características físico-químicas do material suporte. As superfícies porosas e rugosas são mais propícias do que as superfícies lisas e o tamanho e o número de poros também influencia na aderência dos microrganismos (HUYSMAN et al., 1983 apud PLOUX et al., 2016). Depois de aderida, a biomassa pode ser removida da superfície por uma das seguintes formas: predação, cisalhamento, abrasão e desprendimento (ARAUJO, 2011).

Keenan e Sabelnikov (2000) avaliaram a influência da adição de material suporte a um reator de biomassa de crescimento suspenso no tratamento de água residuária de uma indústria alimentícia e conseguiram aumentar de 35% para 95% da remoção de matéria orgânica, resultado da maior concentração de biomassa dentro do reator e manutenção da população ativa.

Hernandez, Garcia e Tejero (2014) compararam a eficiência de remoção de DBO e DQO em reatores com leito fluidizado e leito fixo tendo como resultado eficiência de 38% no leito fluidizado e 75% no leito fixo, concluindo que a adição de meios suportes para o crescimento do biofilme pode melhorar o desempenho de reatores.

Desde 1997 vários materiais têm sido utilizados como meio suporte para reatores biológicos, incluindo o quartzo, blocos cerâmicos, concha de ostras e mexilhões, calcário, anéis plásticos, cilindros vazados, blocos modulares de PVC, granito, esferas de polietileno, bambu, etc. (CHERNICHARO, 1997). Prática essa difundida pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) em 1997 quando publicou a Norma Brasileira (NBR) 13969 que inovou algumas diretrizes básicas para projeto e construção de filtros biológicos, dando a possibilidade de utilização de diferentes tipos de materiais como meio suporte, além da tradicional brita.

Chang et al. (2003) estudaram os fatores que afetam a colonização de microrganismos em materiais, indicando a porosidade com maior influência. Concluíram que resultados mais satisfatórios são obtidos em materiais não compressíveis e com microporos.

Nesse aspecto, a argila expandida se apresenta como uma opção adequada, pois é um material leve, formado por uma espuma cerâmica com microporos de casca rígida e resistente (ISOCEL, 2006), material esse já utilizado por Silva (2007) e Pontes (2009) como meio suporte em reatores híbridos.

No Brasil, a argila expandida é produzida, desde 1968, por uma única empresa situada no estado de São Paulo (CINASITA, 2017). É um produto obtido por aquecimento em fornos rotativos, de alguns tipos de argila, expandindo-se até sete vezes

seu tamanho original, com temperaturas em torno de 1200°C, transformando-a em um produto leve, de elevada resistência mecânica, ao fogo e a ambientes ácidos e alcalinos (ISOCEL, 2006).

Ao realizar a caracterização microestrutural, Moravia et al. (2006) detectou, por meio da análise de composição química, que cerca de 11,7% do material é composto por óxidos de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e 10,5% por óxidos de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Por meio de micrografias obtidas em microscopia eletrônica de varredura (MEV) verificou-se que a superfície externa apresenta textura mais lisa que a superfície interna, isso se deve pela presença de poros em seu interior, relacionados ao surgimento de bolhas de gases originárias do processo de fabricação.

Foi realizada também a caracterização física da argila expandida, visando seu uso na produção de concretos leves, sendo avaliada a massa específica, a granulometria e a absorção de água por imersão total do material (MORAVIA et al. 2006) os resultados encontrados estão apresentados na Tabela 3.1.

Ensaios		А	rgila expand	ida	
Massa unitária (kg.cm- <sup>3</sup> )		460			
Massa específica real (kg.cm- <sup>3</sup> )			2,57 x 10-3		
Granulometria (mm)			19*		
Porosidade aparente do grão de argila (%)			19		
	5 min	15 min	30 min	60 min	24 h
Absorção de água por imersão total	15	15	20	25	30 (%)

Tabela 3.1 – Granulometria, massa específica, massa específica real, e absorção da argila expandida.

\*Dimensão máxima

#### Fonte: Adaptado de Moravia et al. (2006).

Para a utilização de qualquer material como meio suporte no tratamento de águas contaminadas com glifosato deve-se estudar previamente os fatores que podem vir a interferir nesse processo. Como já visto no item 3.3.2.2, a condição de pH ideal para um sistema biológico está na faixa de 6,5 - 8,5, (VON SPERLING, 1996), desta forma, pode-se dizer que de maneira indireta se o pH influenciar na capacidade adsortiva do meio suporte a capacidade de degradação biológica do sistema também sofrerá influência devido à condição ideal para a atividade microbiota.

Entretanto, com a utilização de meio suporte no sistema, há que se observar a relação desse parâmetro com o processo adsortivo do material utilizado frente a substância a ser tratada.

Existe uma dependência da capacidade de adsorção relacionada ao pH que depende dos grupos funcionais presentes no adsorvente e da química dos elementos em solução. Desta forma, o conhecimento do pH ótimo do processo é essencial, uma vez que este parâmetro não afeta somente a carga da superfície do adsorvente, mas também o grau de ionização e especiação do adsorbato durante a reação de adsorção (BABEL; KURNIAWAN, 2004, JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A., 2004).

Em estudo realizado por Souza (2013) um dos objetivos específicos era verificar a influência da adsorção no processo de biodegradação do alquilbenzeno linear sulfonado (LAS), que por meio de experimentos realizados com reatores anaeróbios, pode afirmar que o processo de adsorção age como interferente no processo de degradação, visto que nos reatores em que ocorreu maior adsorção do LAS houve as menores eficiências de degradação. Efeito esse observado anteriormente por Ivankovic e Hrenovic (2010), que verificaram que o processo de adsorção do LAS em células mortas em flocos e em material inorgânico o torna indisponível para outros microrganismos vivos, e com isso prejudicando sua biodegradação e até reduzindo seu efeito tóxico.

Outro interferente que pode vir a influenciar a degradação é o elemento fósforo. Ele é utilizado como fonte de nutriente em atividades agrícolas, e quando presente no solo pode alcançar as águas superficiais devido ao escoamento superficial, processo que vem sendo estudado como o meio de transporte massivo e de velocidade muitas vezes causado por um simples evento de precipitação pluviométrica (OLIVEIRA et al., 2010; GEBLER et al., 2012; MARONEZE et al., 2014).

Além da utilização do fósforo na agricultura, ele também pode ser encontrado em altas concentrações nos despejos domésticos e industriais, que poluem de forma pontual os corpos hídricos se lançados sem o devido tratamento (FARIA et al, 2006; SILVA et al., 2015).

Segundo Von Sperling (1996) existe uma relação mássica ideal de nutrientes (nitrogênio e fósforo) que são imprescindíveis para o tratamento aeróbio.

O fósforo deve estar presente no afluente para que o metabolismo bacteriano funcione de maneira satisfatória a degradar a substância alvo, pois o elemento é o centro de armazenamento e processamento de informação genética, fazendo parte das moléculas de RNA e DNA, atuando na integridade e reprodução, transporte de nutrientes, metabolismo energético e regulação de processos metabólicos essenciais, fatores esses que garantem sua elevada demanda biológica em um sistema (ELSER, 2012; MARONEZE et al., 2014).

Além dessa condição, quando uma água contaminada possui presença simultânea de fósforo e glifosato, há de se avaliar a cinética de adsorção do material frente a essas substâncias devido à competição entre o herbicida e íons fosfatos em sítios de adsorção específicos, como comprovado em estudos como os de Gimsing e Borggaard (2001), Kogan et al. (2003), Prata et al. (2003) e Waiman et al., (2016).

Gimsing e Borggaard (2004) que estudaram a adsorção competitiva entre glifosato e fosfato concluíram que ambas as substâncias competem pelos mesmos locais de adsorção, no entanto, este efeito depende das características do solo, resultado semelhante ao encontrado por Kogan et al. (2003) que observaram que a adsorção do glifosato pode estar relacionada à dinâmica do fosfato no solo.

Prata et al. (2003), estudaram a adsorção e dessorção do glifosato em solos com diferentes concentrações de fósforo, observaram que a adsorção do glifosato ocorre devido a formação complexos com os metais dos óxidos, o mesmo processo relacionado á adsorção de fosfatos, verificando que a extração do glifosato adsorvido pelo solo é maior quanto maior for a concentração de fósforo presente nesse solo, concluindo que em sítios de adsorção específicos no solo existe então uma competição entre o herbicida e os íons fosfato.

No estudo de Waiman et al., (2016) com objetivo de avaliar a adsorção com presença simultânea de glifosato e fósforo em partículas de Goethite (mineral de óxido de ferro), foi possível observar que ambas as substâncias se ligam a superfície do material, no entanto, a capacidade de adsorção do glifosato diminuiu quando se aumentou a concentração de fosfato no meio, efeito esse mais evidente nas concentrações médias e altas de fosfato.

Portanto, visto que a argila expandia é um material que possui em sua composição óxidos de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e óxidos de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (MORAVIA et al. 2006) a competição pode ocorrer quando utilizamos esse material como meio suporte. Competição essa, que pode interferir na cinética de degradação biológica, visto que, se a capacidade de adsorção do glifosato diminui quando o aumento da concentração de fosfato, o herbicida ficará mais disponível no meio para que ocorra a degradação via metabolismo bacteriano.

### 3.4 MODELOS CINÉTICOS

### 3.4.1 Cinética de adsorção

A adsorção segundo Ramalho (1977) é um processo passivo e físico-químico de acumulação de um soluto na superfície ou interface de um sólido. A operação unitária desse processo envolve o contato entre um sólido e um fluido, ocorrendo transferência de massa da fase líquida para a superfície do adsorvente. A espécie retida na superfície do sólido é denominada de adsorbato e o sólido em que o adsorbato se acumula é o adsorvente.

Segundo Calvete (2011) a adsorção ocorre em quatro etapas representadas na Figura 3.4.



Figura 3.4 – Representação esquemática do mecanismo suposto para adsorção do adsorbato pelo adsorvente

Fonte: OLIVEIRA, 2013.

Na etapa um (1) ocorre o contato das moléculas de adsorbato com a superfície externa do adsorvente, mecanismo esse que ocorre rapidamente e depende da concentração inicial da solução. Na etapa dois (2) se da a adsorção na superfície externa do sólido, diferentemente da etapa três (3) onde ocorre a difusão das moléculas do adsorbato nos poros do sólido (difusão intrapartícula), mecanismo esse privilegiado em sólidos mais porosos, se apresentando como etapa controladora, devido a dificuldade de mobilidade das moléculas. Na etapa quatro (4) a adsorção do adsorbato ocorre em sítios disponíveis na superfície interna do sólido (CALVETE, 2011; OLIVEIRA, 2013).

Com o propósito de investigar o mecanismo de adsorção e as etapas controladoras do processo que incluem transferências de massa e reações químicas se for o caso, modelos cinéticos têm sido desenvolvidos para testar os dados experimentais. As cinéticas de adsorção são usualmente descritas por três modelos: pseudo- primeira-ordem, de pseudo-segunda-ordem, e de difusão intrapartícula (LAGERGREN, 1898; HO et al., 1996; WEBER; MORRIS, 1963 apud BERTOLINI; FUNGARO, 2011).

A cinética descreve a velocidade na qual as moléculas do adsorbato são retidas pelo adsorvente, representando assim o quanto foi retirado do adsorbato com relação ao tempo e a eficiência do processo. Podendo ser influenciada pela massa molar, solubilidade e tamanho das partículas do adsorbato; pela estrutura do poro e área superficial disponível do adsorvente; e pH, temperatura e concentração inicial da solução ou efluente (OLIVEIRA, 2013).

As informações cinéticas fornecidas permitem avaliar a natureza das interações adsorvente-adsorbato, podendo ser caracterizada parcialmente pela energia de ativação do processo e pelo efeito da temperatura sobre a velocidade. Entender a cinética de adsorção permite calcular a velocidade do processo adsortivo, além de descrever o tempo necessário para a remoção de contaminantes, a quantidade adsorvida e o tempo de residência do adsorbato na interface sólido-líquido (AZIZIAN, 2004).

Uma das primeiras equações de taxas estabelecidas para adsorção de uma superfície sólida foi a de Lagergren em 1898, conhecida como equação de pseudoprimeira-ordem, ela é utilizada em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e está baseada na capacidade de adsorção na superfície externa do sólido (LAGERGREN, 1898 apud BERTOLINI; FUNGARO, 2011).

A forma linear da equação da pseudo-primeira-ordem é dada pela equação 3.1:

$$\log 10(qe - qt) = \log 10qe - \frac{(k_1 \cdot t)}{2,303}$$
(3.1)

onde:

qe – quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g<sup>-1</sup>);

qt – quantidade adsorvida em um tempo t (mg.g $^{-1}$ );

 $k_1$  – constante de velocidade de pseudo-primeira-ordem de adsorção (min<sup>-1</sup>);

t – tempo de reação (min).

O modelo de pseudo-segunda-ordem também é baseado na capacidade de adsorção da fase sólida, relatando o processo ao longo de todo período de contato é descrito pela equação 3.2:

$$\frac{t}{qt} = \left(\frac{1}{k_2 \cdot qe^2}\right) + \left(\frac{1}{qe}\right) \cdot t \tag{3.2}$$

onde:

qe – quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g<sup>-1</sup>);

qt – quantidade adsorvida em um tempo t (mg.g $^{-1}$ );

 $k_2$  – constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem de adsorção (min<sup>-1</sup>);

t – tempo de reação (min).

Se o mecanismo do processo de adsorção não for obtido pelos modelos cinéticos descritos acima, o modelo da difusão intrapartícula pode ser empregado.

Desta forma, quando aplicamos o modelo cinético intrapartícula, geralmente, os gráficos gerados apresentam multilinearidade o que insinua que duas ou mais etapas podem ocorrer. A primeira é a adsorção se superfície externa também chamada de adsorção instantânea. A segunda é a fase de adsorção gradual, onde se limita a difusão intrapartícula, partindo para a terceira fase denominada equilíbrio final, onde a difusão intrapartícula começa a reduzir sua velocidade em função da baixa concentração de soluto na solução e a menor quantidade de sítios de adsorção disponíveis. Uma boa correlação dos dados de taxa neste modelo pode justificar o mecanismo (SUN, 2003).

Materiais adsorventes que apresentam estrutura altamente porosa, caracterizados por grande área de superfície e estrutura interna altamente desenvolvida, resultam em difusão intrapartícula (FEBRIANTO, 2009).

De acordo com Weber e Morris (1963) apud BERTOLINI; FUNGARO, 2011, se a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade, a remoção do adsorbato varia com a raiz quadrada do tempo. Assim, o coeficiente de difusão intrapartícula ( $k_{dif}$ ) pode ser definido pela equação 3.3:

$$qt = kdif \cdot t^{\frac{1}{2}} + Cin \tag{3.3}$$

onde:

 $k_{dif}$  – constante de velocidade de difusão intrapartícula (mg/g.min<sup>-0,5</sup>);

t – tempo de reação (min);

Cin – valor de intersecção da reta com o eixo qt.

### 3.4.2 Cinética de biodegradação

A determinação dos coeficientes envolvidos nas reações de um sistema biológico é de fundamental importância para o desempenho do sistema. Segundo Zaiat et al. (1997) devido a diferentes metodologias, condições experimentais e configurações de reatores, os valores das cinéticas podem diferir da literatura e não levam em consideração a resistência à transferência de massa. Sendo assim, a maioria das cinéticas são aparentes.

A determinação da velocidade de reação do consumo de substrato envolve a etapa experimental, fixando-se uma temperatura e analisando a concentração do substrato em função do tempo de reação, e a etapa de interpretação desses dados experimentais. A ordem de reação é definida como sendo a soma dos expoentes dos termos de concentração que aparecem na equação cinética, podendo assim ter reações de ordem zero, primeira-ordem e segunda-ordem (VON SPERLING, 1996).

As reações mais aplicáveis a sistemas de tratamento são as de ordem zero e primeira-ordem. Uma reação é de ordem zero quando a velocidade da reação independe da concentração do substrato, representada pela equação 3.4:

$$r = \frac{dC}{dt} = k \tag{3.4}$$

Integrando a equação 3.4 com a concentração inicial e final do substrato, respectivamente  $C_0$  e C e ao tempo t variando de to à t, com t<sub>0</sub>=0, têm-se a equação representada na equação (3.5) em que a concentração varia linearmente com o tempo dependendo da concentração inicial do substrato.

$$C = C_0 - k * t \tag{3.5}$$

Reação de primeira-ordem é quando a velocidade de reação é proporcional à concentração do substrato, podendo ser representada pela equação 3.6.

$$r = \frac{dC}{dt} = k * C \tag{3.6}$$

Integrando a equação 3.6 com a concentração inicial e final do substrato, respectivamente Co e C e ao tempo t variando de to à t, com  $t_0=0$ , têm-se a equação simplificada (3.7) onde se observa que a concentração varia exponencialmente com o tempo.

$$\boldsymbol{C} = \boldsymbol{C}_0 * \boldsymbol{e}^{(-ket)} \tag{3.7}$$

A Figura 3.5 apresentada os gráficos de decaimento da concentração do substrato, em função do tempo, nas reações cinéticas dos modelos e ordem zero e primeira-ordem, respectivamente.





Fonte: Adaptado de VON SPERLING, 1996

Na literatura os modelos de pseudo-primeira ordem são os mais usualmente encontrados quando se trata de degradação de compostos xenobióticos, Damasceno (2008) com o objetivo de avaliar a cinética de degradação do Alicarbe em um biorreator anaeróbio utilizou uma equação cinética (3.8) adaptada do modelo de primeira-ordem.

$$C = C_{ml} + (C_0 - C_{ml}) * e^{(k \ln p * t)}$$
(3.8)

onde:

C – concentração de substrato no meio líquido (mg.L<sup>-1</sup>); C<sub>0</sub> – concentração de substrato no meio líquido no tempo igual a zero (mg.L<sup>-1</sup>); C<sub>mi</sub> – concentração mínima de substrato no meio líquido (mg.L<sup>-1</sup>); k1<sub>ap</sub> – constante cinética aparente de primeira ordem (h<sup>-1</sup>); t – tempo de detenção hidráulica ao longo do reator (h).

Mendonça (2002) com o objetivo de avaliar o desempenho de um sistema combinado para tratamento de esgoto sanitário, dando ênfase na cinética dos sistemas de lodos ativados com reator operado em bateladas, utilizou o seguinte modelo cinético de primeira-ordem com residual representado na equação 3.9.

$$C = C_R + (C_0 - C_R) e^{-kt}$$
(3.9)
onde:

 $C_R$  – concentração residual do substrato (mg.L<sup>-1</sup>);  $C_0$  – concentração inicial do substrato (mg.L<sup>-1</sup>); k – constante cinética aparente de primeira ordem (min<sup>-1</sup>); t – tempo (min).

Em outro estudo que teve como objetivo investigar a biodegradação de compostos farmacologicamente ativos por biomassa em sistema de lodos ativados, Majewsky et al. (2011) utilizou o seguinte modelo de pseudo-primeira-ordem representada na equação 3.10:

$$\frac{\Delta c_{\rm E}}{\Delta t} = -K_{biol} * X_{bh} * C_0 \tag{3.10}$$

onde:

 $\Delta C_t / \Delta t$  é a taxa de reação (ng/l.h<sup>-1</sup>)

 $C_T$  é a concentração removida no tempo t (mg.L<sup>-1</sup>);

t é o tempo (h);

Kbiol é a taxa constante degradação (L.g/Xbh.h<sup>-1</sup>)

Xbh é a quantidade de biomassa heterotrófica ativa  $(g.L^{-1})$ 

 $C_0$  é a concentração inicial de produto farmacêutico dissolvido (mg.L<sup>-1</sup>)

Esses modelos podem ser usados para descrever o comportamento reacional de um sistema a partir dos dados cinéticos obtidos, representando os processos de degradação frente às variáveis experimentais, cujas expressões da taxa de reação são capazes de serem utilizadas para análise (SILVA; CRISPIM; VIEIRA, 2015).

## 4 HIPÓTESES

1°- O fósforo e o pH podem influenciar na capacidade adsortiva do meio suporte o que implicaria no desempenho da degradação biológica do glifosato;

2°- O fósforo pode influenciar na cinética de biodegradação do glifosato, resultando em uma maior remoção quando se tem altas concentrações de fósforo no sistema.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 LOCAL DE ESTUDO

A pesquisa foi desenvolvida nas dependências do Laboratório de Saneamento da Escola de Engenharia Civil e Ambiental, situada no campus I da Universidade Federal de Goiás (UFG), localizada no município de Goiânia – GO. O estudo foi realizado no período de abril de 2015 a março de 2017.

### 5.2 PROTOCOLO EXPERIMENTAL

Para alcançar os objetivos da pesquisa foi adotado o protocolo experimental ilustrado no Fluxograma 5.1.



Fluxograma 5.1 - Protocolo experimental desenvolvido.



## 5.3 SISTEMA EXPERIMENTAL

Para o desenvolvimento da parte experimental, foi utilizado o sistema apresentado na Figura 5.1.



Figura 5.1 – Sistema experimental utilizado no experimento: reator, bomba de circulação com conexões

#### Fonte: Próprio autor

O sistema utilizado no experimento foi composto por reator (1) confeccionado em acrílico medindo 50 cm de altura, 8 cm de diâmetro interno e relação altura/diâmetro (L/D) = 6,25 com capacidade volumétrica de 2670 mL. Na parte superior (2) foi acoplada uma redução de PVC com o intuito de diminuir a velocidade e promover a separação de sólidos.

O substrato sintético foi inserido no sistema por meio de uma bomba submersível, com vazão de  $180,00\pm0,34$  L.h<sup>-1</sup>, alocada em um reservatório externo (3) com capacidade volumétrica de 550 mL. A capacidade total do sistema (reator, reservatório e conexões) é de 3150 mL, no entanto, com a adição de 580 g de meio suporte, o volume útil reacional foi de 1750 mL (1).

Na parte superior foi inserido um termostato da marca Roxin®, modelo HT-1900, para controle da temperatura que foi mantida em  $\pm 28\pm2^{\circ}$ C, e uma pedra porosa conectada ao compressor de ar, modelo SC-7500, com vazão de 6 L.min<sup>-1</sup>, permitindo que a concentração de oxigênio dissolvido permanecesse com média de 7 mg.L<sup>-1</sup> OD, caracterizando processo aeróbio. Na Figura 5.2 é apresentada foto com destaque para a alocação do termostato e da pedra porosa.

Todo o sistema foi mantido em uma câmara construía em madeira de forma a evitar variações bruscas de temperatura assim como incidência de luz no reator.

Figura 5.2 – Termostato (A) e pedra porosa (B) no sistema



Fonte: Próprio autor

## 5.4 MEIO SUPORTE

O meio suporte utilizado foi argila expandida na forma de esferas de cerâmica, leves e arredondadas (tipo 2215) com, segundo dados do fabricante, granulometria de 15 a 22 mm e densidade aparente de 500 Kg.m<sup>-3</sup>  $\pm$  10%, produzida por Cinexpan Indústria e Comércio de Argila Expandida Ltda., localizada na cidade de Várzea Paulista, SP.

Foram realizados ensaios para a caracterização de propriedades físicas da argila e da sua capacidade de adsorção de glifosato em função do pH e da concentração de fósforo do meio reacional.

#### 5.4.1 Caracterização física da argila expandida

A caracterização física foi realizada nas dependências do Laboratório de Solos da Escola de Engenharia Civil e Ambiental, situada no campus I da Universidade Federal de Goiás (UFG) sendo avaliadas a granulometria, massa específica e absorção de água da argila expandida. O ensaio de granulometria foi realizado conforme a NBR 7217 - Agregados - determinação da composição granulométrica, a massa específica foi determinada segundo as prescrições da NBR 7251 - Agregado em estado solto - determinação da massa específica, e o teor de absorção foi obtido pelo método da norma

NBR 9776 - Agregados - determinação da absorção e massa específica do agregado graúdo.

Para a realização do ensaio de granulometria utilizou-se amostra de 8 Kg de argila expandida, correspondente ao valor intermediário à 10 Kg (exigido para amostras com dimensão máxima de 32 mm à 38 mm) e 5 Kg (dimensão máxima de 25 mm) massa mínima de amostragem para os agregados para segundo a NBR 7217. O valor da umidade higroscópica foi de 0,06%.

# 5.4.2 Avaliação da capacidade adsortiva do glifosato pela argila expandida em função do pH e concentração de fósforo do meio

Em reatores biológicos de leito fixo pode-se observar que fenômenos físicoquímicos e biológicos podem agir simultaneamente na remoção de determinado poluente, devido à ação adsorvente do meio suporte, visto que pode haver competição do poluente com outros compostos presentes no meio reacional, como é o caso do glifosato com fósforo (GIMSING; BORGGAARD, 2001; KOGAN et al., 2003; PRATA et al., 2003; WAIMAN et al., 2016).

O fósforo influenciará na adsorção do glifosato, alterando o equilíbrio de adsorção o que influenciara no processo biológico, pois aumentará ou não a biodisponibilidade do glifosato no meio. Desta forma os ensaios adsortivos visam quantificar a capacidade adsorvente da argila expandida e verificar se a competição entre o glifosato e o fósforo também é mecanismo presente no sistema.

A avaliação da capacidade adsortiva do glifosato no meio suporte foi realizada no sistema em condições experimentais, com exceção da unidade de aeração, apresentado na Figura 5.1, antes da etapa de tratamento biológico.

O reator foi preenchido com 580g de argila, previamente lavada com água destilada, e a solução contendo os adsorbatos, preparada a partir de ultra purificada, formulação comercial à base de glifosato e ortofosfato, foi mantida em contato com o leito de argila por 12 h por meio de circulação empregando bomba submersa Sarlo Better modelo S180 com vazão de  $180,00\pm0,34$  L.h<sup>-1</sup>.

Durante o período de ensaio, foram realizadas 15 amostragens com alíquotas de 5 mL da solução, sendo uma a cada 15 min na primeira hora e uma a cada 1 h no período restante. Nas alíquotas foram analisados os valores de pH, método potenciométrico, e concentrações de fósforo  $(P-PO_4^{3-})$  segundo APHA (2012) e glifosato conforme método proposto por Bhaskara e Nagaraja (2006).

Para o cálculo da relação de massa de glifosato adsorvida por massa de argila (RGA) em cada tempo (t) de amostragem foi utilizada a equação 5.1 adaptada de Gonçalves et al. (2013).

$$RGA = \frac{\left(\left(C_a - Ce\right) \cdot V\right)}{M} \tag{5.1}$$

onde:

RGA – massa de glifosato adsorvida por massa de argila (mg.g<sup>-1</sup>)

 $C_a$  – concentração de glifosato na amostragem anterior (mg.L<sup>-1</sup>)

 $C_e$  – concentração de glifosato no tempo t (mg.L<sup>-1</sup>)

V – volume da solução (L)

M – massa de argila (g)

Os ensaios de adsorção foram realizados no Laboratório de Saneamento da Escola de Engenharia Civil e Ambiental, situada no campus I da Universidade Federal de Goiás (UFG), localizada no município de Goiânia – GO.

#### 5.4.2.1 Substrato sintético

Foram estabelecidas três relações glifosato/fósforo, sendo elas, 10; 1 e 0,5. Esses valores foram adotados levando-se em consideração a máxima concentração de glifosato+AMPA permitida pela portaria 2.914/11, que é de 0,5 mg.L<sup>-1</sup>, e os valores de concentrações de fósforo total para ambientes mesotróficos, supereutróficos e hipereutróficos, cujas concentrações de fósforo equivalem a 0,05; 0,5; e 1 mg.L<sup>-1</sup> respectivamente.

Prata et al. (2003) verificaram a extensão dos efeitos de diferentes níveis de fósforo na sorção e dessorção de glifosato em solo, onde foram utilizadas as concentrações de 0.42, 0.84; 1.68; 3.36; e 6.72 mg.L<sup>-1</sup> do herbicida, concluindo que o maior efeito se verificava nas maiores concentrações. Sendo assim, definiu-se que a concentração a ser utilizada neste trabalho seria acima das já utilizadas no referido estudo, sendo estabelecida a concentração de 8 mg.L<sup>-1</sup>, mantendo a relação de fósforo inicialmente sugerida, correspondendo assim aos valores de 0.8 mg.L<sup>-1</sup>; 8 mg.L<sup>-1</sup> ; e 16 mg.L<sup>-1</sup>.

Embora as concentrações usuais de glifosato em águas naturais sejam inferiores à 8 mg.L<sup>-1</sup> esse valor foi adotado de forma a estudar a interferência da adsorção no processo, pois o cálculo da capacidade adsortiva do adsorbato leva em consideração a massa de adsorvente utilizada (Gonçalves et al. 2013; Marin et al. 2015), assim, visto que o sistema experimental contou com 580 g de argila expandida como adsorvente, tornou-se necessário maiores concentrações de glifosato.

Os valores de pH testados foram 4, 7 e 10 representando ambiente ácido, neutro e básico, cujo ajuste foi realizado utilizando solução de ácido sulfúrico 0,02 N e solução de hidróxido de sódio NaOH 50%  $m.v^{-1}$ .

Foram definidos esses 3 pontos de pH devido ao modelo de planejamento empregado para avaliar os dois fatores (fósforo e pH) concomitantemente. Os valores para ambiente ácido e básico foram adotados devido às diferentes constantes de dissociação que o herbicida apresenta nessas condições (COUTINHO; MAZO, 2005) e para ambiente neutro levou em consideração um ponto dentro do intervalo de pH ideal para sistema aeróbio de 6,5 - 8,5, que seria aplicado nos ensaios de biodegradação (VON SPERLING, 1996).

#### 5.4.2.2 Modelo de planejamento adotado aos ensaios adsortivos

Foi adotado o modelo de planejamento tipo delineamento em blocos casualizados (RCBD sigla do inglês, Randomization Complete Bloking Design) que permite a realização da Análise de Variância (ANOVA) dos diferentes tratamentos (concentrações de fósforo) em diferentes blocos de análise (pH), totalizando os 9 ensaios, executados de maneira aleatória conforme apresentado na Tabela 5.1.

Randomization Complete Bloking Design (RCBD)							
$P-PO_4^{3-}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	рН						
	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				

Tabela 5.1 - Planejamento RCBD adotado no ensaio de adsorção

Os ensaios foram realizados durante 9 dias consecutivos e os parâmetros analisados foram pH pelo método potenciométrico, fósforo ( $P-PO_4^{3-}$ ) segundo APHA (2012) e glifosato conforme método proposto por Bhaskara e Nagaraja (2006).

Com os dados obtidos foi possível construir gráficos do perfil temporal de comportamento da quantidade de glifosato adsorvida com relação ao tempo de ensaio e assim determinar a exaustão do sistema, estabelecendo desta forma a cinética do processo e a condição na qual ocorre a máxima adsorção de glifosato com base na relação pH/fósforo.

Os modelos cinéticos testados foram o de primeira-ordem, segunda-ordem e intrapartícula representadas respectivamente pelas equações 5.2, 5.3 e 5.4:

$$\log 10(qe - qt) = \log 10qe - \frac{(k_1 \cdot t)}{2,303}$$
(5.2)

$$\frac{t}{qt} = \left(\frac{1}{k_2 \cdot qe^2}\right) + \left(\frac{1}{qe}\right) \cdot t$$
(5.3)

$$qt = kdif \cdot t^{\frac{1}{2}} + Cin \tag{5.4}$$

onde:

- qe quantidade adsorvida no equilíbrio (mg.g<sup>-1</sup>);
- qt quantidade adsorvida em um tempo t (mg.g<sup>-1</sup>);
- $k_1$  constante de velocidade de pseudo-primeira-ordem de adsorção (min<sup>-1</sup>);
- $k_2$  constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem de adsorção (min<sup>-1</sup>);
- $k_{dif}$  constante de velocidade de difusão intrapartícula (mg.g<sup>-1</sup>·min<sup>-0,5</sup>);
- Cin valor de intersecção da reta com o eixo qt.
- t tempo de reação (min);

Para construção dos gráficos e cálculo da ordem de reação e das constantes cinéticas foi utilizado software Origin 9.0 e para a Análise de Variância (ANOVA), realizada por meio de regressão múltipla, e Análise de Superfície resposta, ambas com nível de significância de 5% (p<0,05), utilizou-se o software Statistica.

## 5.5 ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO

#### **5.5.1** Aspectos gerais

Para os ensaios de biodegradação o sistema foi operado visando promover o tratamento em meio aquoso do glifosato a partir de formulações comerciais e sob diferentes condições de concentração de fósforo ( $P-PO_4^{3-}$ ), utilizando reator aeróbio de leito fixo tendo argila expandida como meio suporte.

Os ensaios permitiam determinar a influência da concentração de fósforo na eficiência e cinética do processo de tratamento do glifosato sob as condições estudadas. O sistema experimental utilizado foi o mesmo apresentado no capítulo 5.3.

#### 5.5.2 Inóculo utilizado no tratamento biológico

O sistema foi inoculado com lodo aeróbio de um sistema de lodos ativados de uma indústria farmacêutica. Cerca de 20 litros de lodo foram coletados no dia 16 de novembro de 2015. Por apresentar, visualmente, baixa concentração de sólidos, o mesmo foi submetido à centrifugação com velocidade de 150 rpm por 3 min até obtenção de 1 L de lodo adensado com valores de Sólidos Totais, Sólidos Fixos e Sólidos Voláteis de 8.363 mg.L<sup>-1</sup>, 4.397 mg.L<sup>-1</sup> e 3.966 mg.L<sup>-1</sup> respectivamente.

A metodologia de inoculação utilizada foi à proposta por Zaiat, Cabral e Foresti (1994) que consiste em deixar o meio suporte submerso no lodo para que em contato com a biomassa ocorra aderência física. Segundo Zaiat, Vieira e Forest (1997), o tempo de 2 horas é suficiente para aderência física de 94% da biomassa no meio suporte, no entanto, o meio suporte utilizado para o desenvolvimento da metodologia foi espuma de poliuretano. No caso da argila expandida utilizada neste trabalho, por possuir porosidade inferior à espuma de poliuretano, o tempo de submersão utilizado foi de 3 h.

Ao encerrar a operação do reator foram realizadas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura em amostra de argila expandida retirada do reator, a fim de verificar a presença da biomassa aderida no meio suporte.

# 5.5.3 Fase A - Avaliação do sistema de tratamento em função da concentração de glifosato

Durante a Fase A, que durou 42 dias, foram testadas três condições nutricionais distintas, denominadas de Etapa 1 a 3, caracterizadas pelo aumento crescente da concentração de glifosato.

O período de operação em cada etapa foi em função do tempo necessário para que o tratamento atingisse equilíbrio dinâmico aparente, detectado por meio do monitoramento da concentração de glifosato.

O substrato sintético utilizado foi composto, em todas as etapas, por água bruta coletada na Estação de Tratamento de Águas (ETA) do sistema João Leite e sais de ortofosfato, nitrogênio amoniacal e glifosato respeitando a relação DQO:N:P sugerida por Sperling (1996) de 100:5:1. Na Tabela 5.2 é apresentada a composição do substrato sintético em cada Etapa.

Composto	Solução	Concentrações			
			Etapas		
		1	2	3	
Água	ETA João Leite	Suficiente para completar 2,3 Litros			
Glifosato	Sal de Di-amônio de Glifosato 445 g.L <sup>-1</sup> (370 g.L <sup>-1</sup> de equivalente ácido)	5 mg.L <sup>-1</sup>	10 mg.L <sup>-1</sup>	15 mg.L <sup>-1</sup>	
Nitrogênio Amoniacal	Cloreto de amônia (NH <sub>4</sub> Cl)	$4 \text{ mg.L}^{-1}$	$7,35 \text{ mg.L}^{-1}$	10,77 mg.L <sup>-1</sup>	
Ortofosfato	Fosfato de sódio dibásico (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	$0,79 \text{ mg.L}^{-1}$	1,47 mg.L <sup>-1</sup>	2,15 mg.L <sup>-1</sup>	

Tabela 5.2 – Composição do substrato sintético

Fonte: Próprio autor

A utilização da água bruta visou simular a contaminação de glifosato em águas naturais. A água bruta foi coletada cinco vezes em galão de 50 litros e sua caracterização consta na Tabela 5.3.

Os sais utilizados foram fosfato de sódio dibásico (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>), cloreto de amônia (NH<sub>4</sub>Cl), e como fonte de glifosato utilizou-se o produto comercial à base de sal de Diamônio de Glifosato 445 g.L<sup>-1</sup> (370 g.L<sup>-1</sup> equivalente de ácido), cujas concentrações utilizadas foram: 5 mg.L<sup>-1</sup> (Etapa 1), 10 mg.L<sup>-1</sup> (Etapa 2) e 15 mg.L<sup>-1</sup> (Etapa 3), sendo essa última concentração a utilizada para avaliar a influência da concentração de fósforo no tratamento. A concentração de glifosato na Etapa 1 foi definida a partir dos ensaios de adsorção, cuja média das concentrações adsorvidas foi de 4,87 mg.L<sup>-1</sup>.

Parâmetros			Coletas		
	27/07	19/08	12/09	14/10	11/11
Temperatura (°C)	21,5	23	21	22	22
Turbidez (UNT)	18,3	21	26,7	22	18,9
рН	7,6	7,5	8,1	7	7,4
Alcalinidade (mg.L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> )	48	55	50	53	50
Glifosato (mg.L <sup>-1</sup> )	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
Ortofosfato (mg.L <sup>-1</sup> )	<1	<1	1,13	<1	<1
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

Tabela 5.3 – Caracterização da água bruta

\*Não Detectável

#### Fonte: Próprio autor

A temperatura média do substrato no reator manteve-se em 28±2°C e pH de 7,67±0,71. O sistema foi operado em regime de batelada, com tempo de ciclo inicial de 24 horas e na Etapa 3 estendeu-se para 48 horas, visto que o aumento da concentração de glifosato demandou maior tempo de reação do sistema. Considerando que os tempos gastos nas etapas de enchimento e esvaziamento do sistema foram inferiores a um minuto, considerou-se o tempo de ciclo equivalente ao tempo de reação aeróbia do sistema.

# 5.5.4 Fase B - Avaliação da influência da concentração de fósforo na eficiência do tratamento biológico do glifosato

A Fase B teve como objetivo avaliar a máxima capacidade de tratamento do sistema, sendo operada durante 98 dias com concentração de glifosato fixa e variando a concentração de fósforo para testar sua influência no tratamento.

O substrato sintético utilizado foi composto, assim como na Fase A, por água bruta coletada na Estação de Tratamento de Águas (ETA) do sistema João Leite e sais de ortofosfato, nitrogênio amoniacal e glifosato respeitando a relação DQO:N:P sugerida por Sperling (1996) de 100:5:1.

Para avaliar a influência da concentração de fósforo no processo de tratamento biológico do glifosato, a concentração de glifosato foi fixada em 15 mg.L<sup>-1</sup> (definida a partir dos resultados obtidos na Fase A) e variou-se a concentração de fósforo.

Os ensaios foram realizados seguindo planejamento experimental tipo modelo de efeitos fixos (FEM sigla do inglês, Fixed Effects Model) apresentado na Tabela 5.4, o qual se escolhe apenas uma variável independente em diferentes níveis de tratamento, nesse caso as concentrações de fósforo. No entanto, os ensaios não foram aleatorizados, visto que mudanças bruscas de concentração do substrato poderiam afetar o sistema.

As concentrações de fósforo inseridas foram superiores às utilizadas com base na relação DQO:N:P, para que a falta de nutrientes não interferisse nos resultados.

Fixed Effects Model (FEM)					
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/L) Ensaios					
2,15	Ensaio 1				
5,37	Ensaio 2				
10,75	Ensaio 3				
16,12	Ensaio 4				
21,5	Ensaio 5				
43	Ensaio 6				

**Tabela 5.4** – Planejamento FEM adotado no ensaio de biodegradação e concentrações de ortofosfato utilizadas

Fonte: Próprio autor

### 5.5.5 Monitoramento do tratamento biológico

O monitoramento do processo biológico, tanto na Fase A quanto na Fase B, foi realizado por meio das análises físico-químicas dos parâmetros apresentados no Quadro 5.1, juntamente com as frequências e metodologias utilizadas.

Além dos parâmetros apresentados no Quadro 5.1, também foi monitorada a concentração de oxigênio dissolvido (OD) no sistema utilizando uma sonda de OD da Hach modelo HQ30D. Esse parâmetro foi acompanhado durante todo o tempo de amostragem do ensaio 5, que continha 15 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato e 21,5 de fósforo.

A partir dos dados obtidos foi construído um gráfico relacionando o decaimento da concentração de glifosato com a quantidade de OD no sistema.

Análise	Local	Frequência	Metodologias
Nitrogênio amoniacal	Entrada e Saída	1xsemana	Método titulométrico de Kjeldahl (APHA, 2012)
Nitrato	Saída	2xsemana	Método espectrofotométrico (APHA, 2012)
рН	Entrada e Saída	Por ciclo*	Medidor de pH Tecnal, modelo – TEC 2
Alcalinidade	Saída	1xsemana	Método titulométrico (APHA, 2012)
DQO	Entrada e Saída	Por ciclo*	Método espectrofotométrico (APHA, 2012)
Ortofosfato	Entrada e Saída	Por ciclo*	Método colorimétrico com Ácido Ascórbico (APHA, 2012)
Glifosato	Entrada e Saída	Por ciclo*	Bhaskara e Nagaraja (2006)

Quadro 5.1 - Análises realizadas nas Fases A e B, frequências e metodologias utilizadas

\*Considerando ciclo de 24 h na Etapa 1 e 2 da Fase A e de 48 h na Fase B e Etapa 3 da Fase A

Fonte: Próprio autor

## 5.5.6 Ensaios Cinéticos de biodegradação

Para a análise da cinética de degradação do glifosato, tanto na Fase A quanto na Fase B, foram realizados perfis temporais do decaimento da concentração de glifosato e fósforo. Os perfis foram realizados depois de constatado o equilíbrio dinâmico aparente no sistema e construídos a partir dos resultados de análises físico-químicas das concentrações de glifosato e fósforo de amostras coletadas com periodicidade apresentada na Tabela 5.5.

Тетро							
Но	ora	Min	utos				
Ciclo (24 h)	Ciclo (48 h)	Ciclo (24 h)	Ciclo (48 h)				
0	0	0	0				
1/4	1/2	15	30				
1/2	1	30	60				
3⁄4	2	45	120				
1	4	60	240				
2	6	120	360				
3	8	180	480				
4	10	240	600				
5	12	300	720				

Tabela 5.5 – Periodicidade de amostragem

Тетро						
Но	ora	Minutos				
Ciclo (24 h)	Ciclo (48 h)	Ciclo (24 h)	Ciclo (48 h)			
6	24	360	1440			
7	36	420	2160			
8	48	480	2880			
9		540				
10		600				
11		660				
12		720				
24		1440				

Tabela 5.5 – Periodicidade de amostragem (Contiuação..)

Próprio autor

Os dados obtidos foram ajustados, utilizando-se o software Origin® versão 9.0, ao modelo de decaimento exponencial de primeira ordem com residual utilizada por Mendonça (2002) e apresentado na equação 5.2.

$$\mathbf{C}_{\mathbf{r}} = \mathbf{C}_{\mathbf{r}} + (\mathbf{C}_{0} - \mathbf{C}_{\mathbf{r}})\mathbf{e}^{-\mathbf{k}\mathbf{t}}$$
(5.2) onde:

 $C_R$  – concentração residual do substrato (mg.L<sup>-1</sup>);

 $C_0$  – concentração inicial do substrato (mg.L<sup>-1</sup>);

k – constante cinética aparente de primeira ordem  $(min^{-1})$ ;

t – tempo (min).

Para avaliar a qualidade dos ajustes cinéticos foram utilizados como critérios os valores dos coeficientes de correlação e o teste de qui-quadrado reduzido  $(x^2_{red})$ , que leva em consideração as respostas observadas experimentalmente e os valores preditos pelo modelo. Foi utilizada a tabela de probabilidade percentual Prob ( $\tilde{X}^2 \ge \tilde{X}_0^2$ ) com intervalo de confiança p=95%.

Com os ensaios cinéticos foi possível comparar os valores das constantes de velocidade de degradação biológica do herbicida.

Para melhor discussão dos dados obtidos, os resultados da operação foram divididos de acordo com as três etapas metodológicas: 1ª eficiência do tratamento de glifosato; 2ª cinética de biodegradação; e 3ª avaliação cinética da variação das concentrações de fósforo.

#### 5.5.7 Análise estatística para avaliação das hipóteses em estudo

As análises estatísticas foram realizadas a partir dos resultados encontrados na execução dos planejamentos experimentais e os testes realizados com base nas hipóteses da pesquisa, com nível de significância de 5%, tendo assim 95% de confiabilidade nos resultados obtidos.

Para a realização das análises foi utilizado o software Origin 9.0 para o cálculo da ordem de reação e das constantes cinéticas, e o software Statistica para a Análise de Variância (ANOVA), realizada por meio de regressão múltipla e Análise de Superfície resposta. Os resultados obtidos foram apresentados em forma de gráficos e tabelas para melhor visualização.

#### 5.5.8 Análises do meio suporte com biofilme após a operação do reator

Após a operação do reator foram retiradas amostras de argila expandida, utilizada como meio suporte, para a realização de duas análises: Microscopia eletrônica de varredura e Análise termogravimétrica.

### 5.5.8.1 Microscopia eletrônica de varredura

No final da operação do reator foram coletadas e preparadas amostras de argila expandida para observação em microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Foram retiradas, com auxilio de uma pinça metálica, três grãos de argila do reator e levadas à estufa para secagem, a 70°C, por três dias, para que se removesse toda umidade presente na amostra. Após a secagem, deixou-se o material em descanso por 20 min e seguiu-se com sua fragmentação utilizando alicate de pressão como mostra a Figura 5.3, tal procedimento foi necessário para que obtivesse amostras representativas da parte externa e interna do grão.

As amostras foram armazenadas em vidros com sílica e enviadas à posterior análise em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), modelo JSM – 6610, JEOL, equipado com EDS Thermo Scientific NSS Spectral Imaging, no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução – LABMIC da Universidade Federal de Goiás, para obtenção de imagens qualitativas do biofilme. Figura 5.3 – Preparação de amostras de argila para MEV



Fonte: Próprio autor

#### 5.5.8.2 Análise termogravimétrica

Foram coletadas duas amostras de argila para a execução de análises termogravimétricas, uma coletada do reator e outra pura (não utilizada nos ensaios) para que pudesse representar a argila antes da inoculação de biomassa. Ambas as amostras foram previamente levadas para estufa à 70°C, por três dias, para que não sofressem interferência devido a presença de água.

Os perfis de TG/DTA das amostras foram obtidos em equipamento DTG 60/60H da marca Shimadzu na Central Analítica – Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, em que as análises termogravimétricas (TG) e Análise térmica diferencial (DTA) são realizadas simultaneamente.

Amostras com aproximadamente 7 mg de argila foram analisadas no intervalo de 20 a 1000 °C, em cadinho de alumina, empregando-se uma velocidade de aquecimento de 20 °C/min, sob vazão de 50 mL/min de atmosfera de nitrogênio. A taxa de aquecimento, a temperatura máxima e a atmosfera de exposição foram escolhidas com base nos estudos de Torquato (2012), Fregolente et al. (2014) e Bunhak et al. (2015) os quais trabalharam com materiais biológicos, visto que não se encontraram trabalhos que realizaram esse tipo de análise nessa mesma condição utilizando argila expandida como meio suporte com biofilme aeróbio.

## 6 **RESULTADOS**

## 6.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DA ARGILA EXPANDIDA

Na Tabela 6.1 encontram-se apresentados os resultados do ensaio de granulometria realizados na argila expandida.

Peneiras (mm)	Material retido (g)	% Retida	% Retida acumulada
38,0	0	0	0
25,0	653	8,16	8,16
19,0	5762,3	72,02	80,18
9,5	1559,8	19,49	99,67
4,8	4,28	0,05	99,72

Tabela 6.1 – Análise granulométrica da argila expandida

Fonte: Próprio autor

Observa-se que o valor máximo após o ensaio foi de 99,72% da amostra acumulada, isso devido à perda de massa que se obteve durante a mistura da amostra, massa essa correspondente a pequenas partículas de solo. A Figura 6.1 ilustra as diferentes granulometrias, bem como a massa de solo perdida devido à homogeneização da amostra.

Após o ensaio granulométrico, conclui-se que a argila expandida na amostra possui dimensão máxima de 25 mm representando 8,16% da massa total. Entretanto, 72,02%, que representa a maior porcentagem da amostra, tem dimensão de 19 mm.

**Figura 6.1** – (A) Recipientes após o ensaio granulométrico e (b) massa de solo resultante da homogeneização da amostra



Fonte: Próprio autor

Essa dimensão máxima encontrada foi maior que a determinada por Moravia et. al. (2006), contudo, a maior quantidade percentual, foi semelhante à determinada pelos autores, correspondente à 19 mm. Esse dado permite confirmar que a amostra utilizada no reator corresponde a argila expandida tipo 2215, que de acordo com dados fornecidos pelo fabricante, com granulometria de 15 à 22 mm (CINEXPAN, 2011).

Os ensaios de massa específica foram realizados por seis vezes, visto que houve variação de 200 g entre a primeira e a segunda pesagem, apresentando um desvio padrão de 0,1 kg/dm<sup>3</sup>, que pode ser justificável devido à variação granulométrica da amostra. Assim, após as seis pesagens com prévia homogeneização, diminuiu-se o desvio padrão para 0,04 kg/dm<sup>3</sup>. Já os ensaios de absorção foram realizados em triplicata, visto que a variação foi mínima entre eles.

Os resultados encontrados para massa específica e absorção da argila expandida estão representados na Tabela 6.2.

Os dados mostram que o valor médio da massa específica é igual a 0,53 Kg/dm<sup>3</sup> valor correspondente a 530 Kg/m<sup>3</sup>, ficando dentro do intervalo de 300kg/m<sup>3</sup> e 650kg/m<sup>3</sup>, que corresponde a argilas expandidas produzidas em forno rotativo, com valor próximo à densidade dada pelo fabricante de 500kg/m<sup>3</sup> (CINEXPAN, 2011), no qual a diferença se justifica pela porosidade do material e/ou diferença granulométrica dentro da amostra.

Ensaios			A	Argila	a Expandida		
Massa específica (kg/dm <sup>3</sup> )			0,53				
		Tempo (min)					
	5	15	30	60	1440 (24h)	2160 (36h)	
Absorção de água por imersão total (%)	10	14	16	20	24	25	

 Tabela 6.2 – Resultado dos ensaios de massa específica e absorção da argila expandida

Fonte: Próprio autor

# 6.1.1 Avaliação da capacidade adsortiva do glifosato pela argila expandida em função do pH e concentração de fósforo do meio

Os dados obtidos por meio da execução do planejamento tipo RCBD foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primera-ordem, pseudo-segunda-ordem e intrapartícula, e posteriormente calculados os valores de  $R^2$  e constantes cinéticas aparentes para cada modelo.

Na Tabela 6.3 são apresentados os resultados de cada ajuste e seus respectivos  $R^2$ , com destaque para o  $R^2$  com melhor valor de ajuste em cada ensaio.

Encolor		Condições		Modelos ciné	ticos ajustados	
Ensaios	pН	Ortofosfato	1 <sup>ª</sup> ordem	2ª ordem	Intrapartícula	k**
1	4		*	*	R <sup>2</sup> = 0,84442	0,00519
2	7	$0,8 \text{ mg.L}^{-1} \text{PO}_4^{3-}$	R <sup>2</sup> = 0,96038	R <sup>2</sup> = 0,96293	R <sup>2</sup> = 0,91515	24,42307
3	10		R <sup>2</sup> = 0,72646	R <sup>2</sup> = 0,7353	R <sup>2</sup> = 0,81352	0,00307
4	4		R <sup>2</sup> = 0,83308	R <sup>2</sup> = 0,83719	R <sup>2</sup> = 0,67529	74,6425
5	7	8 mg. $L^{-1}$ PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	R <sup>2</sup> = 0,90305	R <sup>2</sup> = 0,93125	R <sup>2</sup> = 0,8119	84,8644
6	10		R <sup>2</sup> = 0,90663	R <sup>2</sup> = 0,90586	R <sup>2</sup> = 0,8631	0,05403
7	4		R <sup>2</sup> = 0,73324	R <sup>2</sup> = 0,75629	R <sup>2</sup> = 0,81732	0,00274
8	7	$16 \text{ mg.L}^{-1} \text{PO}_4^{3-}$	*	*	R <sup>2</sup> = 0,74801	0,00451
9	10		*	*	R <sup>2</sup> = 0,74544	0,00292

Tabela 6.3 – Resumo do ajuste aos modelos cinéticos e seus respectivos R<sup>2</sup>

\* Não houve ajuste aos modelos testados

\*\* Constante cinética referente ao melhor modelo ajustado

Fonte: Próprio autor

Os Gráficos de 6.1 à 6.9 apresentam os melhores ajustes aos modelos cinéticos de pseudo-primera-ordem, pseudo-segunda-ordem e intrapartícula para cada ensaio.



Gráfico 6.1 - Ensaio 1 com melhor ajuste ao modelo intrapartícula

Fonte: Próprio autor



Gráfico 6.2 – Ensaio 2 com melhor ajuste ao modelo de pseudo-seguda-ordem

Fonte: Próprio autor

Gráfico 6.3 – Ensaio 3 com melhor ajuste ao modelo intrapartícula



Fonte: Próprio autor

Gráfico 6.4 – Ensaio 4 com melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda-ordem



Fonte: Próprio autor



Gráfico 6.5 – Ensaio 5 com melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda-ordem

Fonte: Próprio autor

Gráfico 6.6 – Ensaio 6 com melhor ajuste ao modelo de pseudo-primeira-ordem



Fonte: Próprio autor

Gráfico 6.7 – Ensaio 7 com melhor ajuste ao modelo intrapartícula



Fonte: Próprio autor



Gráfico 6.8 – Ensaio 8 com melhor ajuste ao modelo intrapartícula

Fonte: Próprio autor

Gráfico 6.9 - Ensaio 9 com melhor ajuste ao modelo intrapartícula



Fonte: Próprio autor

Para os ensaios com 0,8 mg.L<sup>-1</sup> PO<sub>4</sub><sup>3<sup>-</sup></sup> (1, 2 e 3) o melhor ajuste nas condições de pH 4 e 10 foi o modelo intrapartícula, e para pH 7 o modelo ajustado foi o de segundaordem. Essa distinção no ajuste dos modelos pode ter ocorrido por causa das diferentes constantes de dissociação do glifosato: pKa<sub>1</sub> < 2; pKa<sub>2</sub> = 2,6; pKa<sub>3</sub> = 5,6; pKa<sub>4</sub> = 10.6 que conferem à molécula interações iônicas expressivas e diferenciadas quando em condições ácidas ou básicas (Xiao; Wen, 2016).

Para esses ensaios observa-se que o modelo intrapartícula ajustou-se melhor ao pH 4 devido, provavelmente, ao fato de que nesse pH a molécula de glifosato apresenta pouca carga negativa, prejudicando a adsorção, tornando a difusão uma etapa limitante no processo. Já, no pH 7 os modelos de primeira e segunda ordem foram os mais adequados o que levanta a hipótese de que a interação entre molécula e superfície

externa do adsorvente foi favorecida, tornando negligenciável a velocidade de adsorção por meio da difusão molecular.

No pH 10 embora tenha um maior  $R^2$  para o intrapartícula, o valor ainda é menor que 0,9, podendo indicar a atuação de mais de um mecanismo no processo. Segundo Ho et al. (2000) a identificação de um único mecanismo potencial para o processo adsortivo pode não ser suficiente para definir a etapa limitante, visto que ela pode variar ao longo do processo.

Resultados semelhantes ao encontrado por Coutinho e Mazo (2005) que destacaram que devido as constantes de dissociação, o glifosato, em condições ácidas, apresenta carga líquida positiva, o que contribui para retardar seu processo adsortivo, levando em consideração os óxidos de Ferro e Alumínio presentes na argila, e para favorecer a dos íons fosfatos ( $PO_4^{3-}$ ), visto que os íons de interação são cátions  $Fe^{3+}$  e  $Al^{3+}$ . Entretanto, em condições básicas, a carga líquida sofre desprotonação, processo esse que viabiliza a interação com íons catiônicos da argila, favorecendo a adsorção do glifosato e desfavorecendo a do fósforo.

Nos ensaios 4, 5 e 6 com concentração de 8 mg.L<sup>-1</sup>  $PO_4^{3^-}$  o melhor ajuste das condições de pH 4 e 7 foram no modelo de segunda-ordem, e com pH 10 ao modelo de primeira-ordem, ajustes que indicam que o aumento da concentração de fosfato no meio provoca diferentes interações iônicas, sendo que nessas condições a adsorção ocorre na superfície externa do sólido (Ho, 2004).

Os modelos de segunda ordem são aplicados de maneira satisfatória em sistemas de adsorção de poluentes em soluções aquosas e se ajustam em situações onde a velocidade de reação é mais expressiva onde e o valor experimental é o mais próximo do valor calculado no modelo (Ho, 2006). No Gráfico 6.10 são apresentados dados de porcentagem de glifosato adsorvido com relação ao tempo de ensaio, demonstrando que os ensaios ajustados ao modelo de segunda ordem (2, 4 e 5) são os que apresentam maior velocidade de reação.

Já nos ensaios 7, 8 e 9, nos quais foram adotadas as maiores concentrações de fósforo (16 mg.L<sup>-1</sup>  $PO_4^{3-}$ ), a difusão do glifosato foi o fator limitante, desta forma o modelo de ajuste para todas as condições de pH foi o de intrapartícula, modelo este que apresenta multilinearidade, indicando que no processo dois ou mais fenômenos estão envolvidos (Ho, 2003).





#### Fonte: Próprio autor

Segundo Gulnaz, Saygideger e Kusvuran (2005) graficamente o comportamento cinético multilinear é representado por duas fases, a primeira fase, de maior declive, correspondente à fase de adsorção superficial externa, a segunda fase gradual, predominando a difusão intrapartícula, que pode ter sido favorecida pela alta porosidade do sólido ilustrada na Figura 6.2 que começa a atenuar na fase de equilíbrio pela baixa concentração de soluto.

Figura 6.2 – Imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da argila expandida: Superfície Interna (50X)



#### Fonte: Próprio autor

Assim, o ajuste dos três últimos ensaios no mesmo modelo tornou possível analisar suas constantes cinéticas:  $k=0,00274 \text{ min}^{-1}$  (pH 4);  $k=0,00451 \text{ min}^{-1}$  (pH 7); e  $k=0,00292 \text{ min}^{-1}$  (pH 10) e pôde-se observar que a constante k para o pH 7 foi a mais

expressiva, indicando que possui maior declive na curva, o qual o fator limitante apesar de ser intrapartícula, apresenta comportamento inicial semelhante à de difusão na superfície externa. Logo, todos os ensaios com pH neutro apresentam comportamentos semelhantes independente das concentrações de fósforo.

Essas interações podem ser explicadas a partir dos mecanismos de ligação que o glifosato apresenta em materiais contendo óxidos metálicos, o principal deles é a formação de ligação covalente dativa, sendo semelhante à adsorção específica dos fosfatos inorgânicos, que sob condições específicas, o mecanismo de sorção se torna processo irreversível. Nesta condição, assim como nos processos ocorridos no solo, a sorção do glifosato pode ser classificada como resíduo-ligado (Prata e Lavorenti 2002; Prata et al., 2000).

Em contrapartida, a dinâmica do processo adsortivo do glifosato se distingue quando o meio líquido possui altas concentrações de fósforo. Almeida, Machado e Debacher (2004) afirmam que quando se trata do processo adsortivo, o glifosato, na presença de baixas concentrações de fósforo, tende a adsorver rapidamente. À medida que a concentração de fósforo aumenta, as moléculas de glifosato se depositam na superfície do sólido necessitando de um rearranjo para que a superfície receba mais moléculas, tendo assim, maior competição por sítios ativos que tende a diminuir a mobilidade do glifosato em direção à superfície do adsorvente.

Dessa forma, pode-se inferir que na dinâmica adsortiva da formulação comercial de glifosato, os íons fosfato possuem efeito inibitório devido à competição com herbicida sítios de adsorção, e que o pH apesar de favorecer a adsorção do glifosato, quando na presença de concentrações altas de fósforo também tende à inibir tal processo.

Com os ensaios ajustados aos modelos cinéticos foi possível obter o valor da constante cinética (k) de cada ensaio, entretanto, cada modelo possui uma fórmula de cálculo, o que impede que seja feita uma análise de variância tendo como variável resposta o valor de k.

Assim, considerando a primeira hipótese do trabalho de que "o fósforo e o pH podem influenciar na capacidade adsortiva do meio suporte o que implicaria na eficiência da degradação biológica do glifosato", analisou-se os dados obtidos por meio de regressão múltipla, levando-se em consideração as variáveis Tempo, Fósforo e pH e como resposta a massa de glifosato adsorvida por massa de argila (RGA). O resultado da regressão consta na Tabela 6.4.

A regressão múltipla testou significância do ajuste com  $R^2=0.64$  e por meio do teste t os coeficientes  $\beta$  estimados para cada variável.

Posteriormente realizou-se análise da superfície resposta (Gráfico 6.11) relativa ao comportamento do pH e fósforo, a qual obteve uma equação segundo o modelo quadrático de RGA = 0,0043+0,0008\*X+0,0043\*Y-5,8064\*E-5\*X\*X-3,1031\*E-6\*X\*Y-0,0003\*Y\*Y.

R <sup>2</sup> = 0,64323727; F(3,140)=84,139							
	Coe	ficientes	Estatística				
	β	В	t(140)	Valor-p			
Intercepto		0,006937	6,82424	< 0,001			
Tempo	0,752319	0,001072	14,90308	< 0,001			
pН	-0,165340	-0,000385	-3,27532	0,001330			
Fósforo	-0,223420	-0,000205	-4,42584	0,000019			

Tabela 6.4 – Efeito do tempo, pH e fósforo sobre RGA

Fonte: Próprio autor

Ao interpretar os dados obtidos na Tabela 6.4, o coeficiente  $\beta$  do Tempo indica que o mesmo possui 75% de correlação positiva, o que significa que a cada 0,75 h há o aumento de 0,001072 mg.g<sup>-1</sup> da RGA. Já os coeficientes  $\beta$  do pH e do Fósforo indicam correlação negativa, no entanto com valores inferiores de 16% e 22%, isso corresponde que a cada aumento de 0,16 no valor de pH e 0,22 mg.L<sup>-1</sup> de Fósforo a RGA diminui em 0,000385 mg.g<sup>-1</sup> e 0,000205 mg.g<sup>-1</sup> respectivamente. O valor de p permite afirmar que o comportamento da RGA é explicado pelas mudanças no Tempo (p<0,05), pH (p<0,05) e Fósforo (p<0,05) com um intervalo de confiança superior à 95%.

Analisando o Gráfico 6.11 pode-se observar que a região onde se têm maiores valores de RGA é a representada pela coloração de vermelho intenso, a qual se encontra o pH 7, tendência semelhante relatada por Wang et. al, (2016) em espécies fosfatadas, relacionando essa capacidade máxima à presença complexos de Fe, Al e Ca na superfície adsorvente.

Segundo Galli e Motezuma (2005), que estudaram a adsorção do glifosato em solo, o glifosato por ser um composto orgânico dipolar, apresenta uma alta e rápida taxa de adsorção em óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio, além da matéria orgânica.

Contudo, os íons fosfato possuem maior força de interação molecular do que a molécula de glifosato, o que pode levar a menor adsorção do herbicida sob maiores concentrações de fósforo (PRATA et. al, 2003).



Gráfico 6.11 - Superfície resposta da relação pH/fósforo sob a massa de glifosato adsorvida.

Fonte: Próprio autor

Gimsing e Borggard (2007) avaliando a adsorção competitiva entre fósforo e glifosato em diferentes solos na Tanzânia observaram que, independente da ordem de adição das substâncias no meio, os íons fosfato, devido a maior força de ligação, além de inibir a adsorção do glifosato, também causa sua dessorção em solos ricos em Fe e Al, dinâmica essa que explica o comportamento adsortivo do fósforo e glifosato perante a argila expandida que possue complexos de Fe e Al em sua composição.

Fato este, que adicionalmente ao pH, pode-se verificar a competição nos sítios de adsorção entre íons fosfato e glifosato, sendo possível afirmar que o fósforo, quando em concentrações altas, interfere na adsorção do glifosato, devido a maior força de ligação com íons fosfatos, assim como relatou Prata et. al, (2003).

## 6.2 ENSAIOS DE BIODEGRADAÇÃO

A operação do reator em condições aeróbias se estendeu por 140 dias, compreendendo o período de 20 de julho a 26 de novembro. Foram monitorados 78 ciclos, sendo que do 1° ao 10° ciclo o reator operou com 5 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato, e do 11° ao 19° ciclo com 10 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato, ambos com o tempo total de batelada correspondente à 24 horas; do 20° ao 78° ciclo, o reator foi operado com concentração

de 15 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato, com tempo inicial de 24 horas durante o 20° ao 26° ciclo, tendo à necessidade de se estender para 48 horas do 27° ao 78° ciclo, de acordo com a resposta do sistema.

### 6.2.1 Eficiência do tratamento de glifosato

As avaliações da eficiência de remoção foram feitas em função da concentração de DQO e glifosato e com análises realizadas na entrada e saída do sistema, correspondendo ao início e fim de cada ciclo. A mudança de concentração foi realizada após a observação do equilíbrio da eficiência de remoção durante, pelo menos 4 ciclos consecutivos.

Os resultados das análises de DQO demonstraram que a carga orgânica está relacionada apenas a concentração de glifosato. A Tabela 6.5 apresenta os valores reais das análises de glifosato e DQO do último ciclo de cada concentração inicial de glifosato, 5 mg.L<sup>-1</sup>, 10 mg.L<sup>-1</sup> e 15 mg.L<sup>-1</sup>.

Tabela 6.5 - Resultado das análises de glifosato e DQO, e suas respectivas porcentagens de remoção

	_	Local						Remo	ção
	Entrada			Saída					
Glifosato (mg.L <sup>-1</sup> )	5,49	10,21	15,15	1,24	1,47	4,32	77,4	85,6	71
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	83,85	145,2	222,5	19,39	21,62	62,02	76,8	85,1	72,1

Fonte: Próprio autor

A partir dos desses dados foi possível correlacionar os valores obtidos de DQO e glifosato que estão apresentados no Gráfico 6.12

Gráfico 6.12 - Gráfico de correlação entre os valores obtidos de DQO e glifosato



Fonte: Próprio autor

Pode-se observar que o  $R^2$  esteve bem próximo à 1 indicando boa correlação entre os valores de DQO e glifosato, assim como observado no percentual de remoção, verificando assim que a DQO é proporcional à concentração de glifosato estabelecida. Tal resultado é possível visto que a água bruta utilizada não apresentou valores de DQO e os nutrientes adicionados respeitavam a relação mássica ideal entre os nutrientes para o tratamento aeróbio, consumidos assim pelo processo.

Com relação a remoção de glifosato o Gráfico 6.13 apresenta os resultados obtidos durante a operação do reator com concentração de 5 mg. $L^{-1}$  do herbicida, correspondente ao 1° ao 10° ciclo de operação.



Gráfico 6.13 – Eficiência de remoção com 5 mg.L<sup>-1</sup> de Glifosato

Observa-se que já no primeiro ciclo a eficiência de remoção foi de 57,7% que chegou à 77,4% de remoção no 10° ciclo.

Essa eficiência pode ser atribuída pela soma do processo químico da adsorção do herbicida em meio suporte, que segundo os ensaios de adsorção para essa faixa de pH, foi capaz de reter uma média de 4,87 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato, somado ao processo biológico via metabolismo bacteriano, que segundo Mallat e Barceló (1998) são potencialmente capazes de degradar glifosato em meio aquoso. Essa combinação de processos químicos e biológicos aumenta ainda mais a eficiência de remoção de substâncias e compostos mais complexos (MARONEZE et al., 2014).

Esses dados demonstram que a remoção do glifosato no equilíbrio dinâmico aparente foi de 77,4%, correspondente aos ciclos de 7 à 10, que levou então 7 dias para se adaptar à concentração de glifosato.

Fonte: Próprio autor

O Gráfico 6.14 apresenta os resultados obtidos durante a operação do reator com concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato, correspondente ao  $11^{\circ}$  ao  $19^{\circ}$  ciclo de operação.

Observa-se que ao aumentar a concentração de 5 mg.L<sup>-1</sup> para 10 mg.L<sup>-1</sup> já no primeiro ciclo de operação a eficiência de remoção foi de 75,5%, valor que corresponde à diferença de apenas 1,9% do último ciclo de 5 mg.L<sup>-1</sup>, demonstrando que o aumento da concentração não afetou a eficiência do sistema, que aumentou no final do 19° para 85,6% de eficiência.





Fonte: Próprio autor

Os resultados obtidos permitem verificar que com o tempo de ciclo equivalente a 24 horas, para as concentrações de 5 mg.L<sup>-1</sup> e 10 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato, foi possível alcançar uma remoção superior à encontrada por Castro Jr, Peralba e Ayub (2007) de 41% com 5 dias de operação utilizando biorreator aeróbio. No entanto, a concentração inicial utilizada foi de 50 mg.L<sup>-1</sup> no referido estudo, levando a considerar que quanto maior a concentração inicial, maior o tempo de ciclo necessário para degradar a substância.

Essa hipótese foi considerada quando se aumentou a concentração para 15 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato, sendo possível verificar no Gráfico 6.15 que o sistema não respondeu com a mesma eficiência à nova concentração, o que levou a aumentar o tempo de reação para 48 horas, mudança essa satisfatória para que obtivesse melhor resposta.

Pode-se observar no Gráfico 6.15 que entre do 20° ao 26° ciclo de operação, condição na qual o sistema operou com tempo de ciclo de 24 horas, a eficiência de remoção foi de 2,0%, situação alterada quando o tempo de ciclo passou a ser de 48

horas, a partir do 27<sup>°</sup> ciclo, quando a eficiência passou a ser de 71%. Desta forma houve à necessidade de intervir aumentando o tempo de ciclo para 48 horas, visto que a adaptação à nova concentração era lenta, e demandaria maior tempo de adaptação.



Gráfico 6.15 – Eficiência de remoção com 15 mg.L<sup>-1</sup> de Glifosato

#### Fonte: Próprio autor

Segundo Barthel (1998) os microrganismos suportam bem as mudanças súbitas de concentração do substrato, no entanto, essas mudanças não devem ser muito grandes e o fornecimento de oxigênio dissolvido não deve ser limitante (BARTHEL, 1998), nesse caso apenas o aumento do tempo de ciclo foi suficiente para que o sistema conseguisse responder de maneira satisfatória, pois segundo Rajeshwari et al. (2000) os reatores com filme fixo mesmo com choque de carga podem restabelecer-se rapidamente.

Assim, o 27° ciclo foi o primeiro a operar com o tempo de 48 horas, sendo possível obter remoção de 50% de glifosato, que ao final do 34° ciclo já havia estabilizado com 71%. Esse tempo de ciclo é menor que a média de 5 dias para degradar 41% de glifosato obtidos por Castro Jr, Peralba e Ayub (2007) em biorreatores aeróbios com concentração inicial de glifosato de 50mgL<sup>-1</sup> e Wang et al (2016) que levaram 40 dias para mineralizar cerca de 50% de  ${}^{13}C_3$ -glifosato com concentração inicial de 3 mg.L<sup>-1</sup> (equivalente a 50 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato), demonstrando que o sistema apresentou melhores decaimentos cinéticos quando comparados com trabalhos semelhantes.

#### 6.2.2 Cinética de biodegradação

Após o reator ter sido considerado em equilíbrio dinâmico aparente realizou-se perfis temporais de glifosato e fósforo para as três condições avaliadas de 5 mg.L<sup>-1</sup>, 10 mg.L<sup>-1</sup> e 15 mg.L<sup>-1</sup>, com o objetivo de ajustar ao modelo cinético de primeira-ordem com residual descrito por Mendonça (2002) e assim analisar as variações das constantes cinéticas.

Os perfis de glifosato com os ajustes ao modelo cinético descrito por Mendonça (2002) estão apresentados nos Gráficos 6.16, 6.17 e 6.18 representando respectivamente os ensaios com concentrações de 5 mg.L<sup>-1</sup>, 10 mg.L<sup>-1</sup> e 15 mg.L<sup>-1</sup>.

**Gráfico 6.16** – Perfil temporal da concentração de 5 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato com ajuste ao modelo cinético de primeira-ordem com residual



Fonte: Próprio autor

O perfil temporal da concentração de 5 mg.L<sup>-1</sup> (Gráfico 6.16) se ajustou com  $R^2$  equivalente a 98% ao modelo cinético de primeira-ordem com residual. Esse ótimo ajuste ao modelo pode estar associado às vias metabólicas do processo, pois segundo Mendonça (2002) o modelo cinético de primeira ordem com residual se adequa facilmente a sistemas que possuem residual de matéria orgânica após o processo biológico.

Observa-se que os primeiros 360 min foram, capazes de remover 3,74 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato, que aumentou para 4,25 mg.L<sup>-1</sup> até 1440 min, aumento de apenas 11,8%. Resultado que indica que os primeiros 360 min de ensaio são os mais expressivos e o tempo restante o sistema trabalhou para degradar resíduos gerados.

O perfil temporal da concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup> (Gráfico 6.17) também se ajustou ao modelo cinético de primeira-ordem com residual com  $R^2$  de 98%.





Fonte: Próprio autor

Observa-se que nos primeiros 360 min o sistema removeu 7,19 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato e nos período restante obteve-se um total de 8,7 mg.L<sup>-1</sup>, representando menos de 18% de aumento.

Ao aumentar a concentração do substrato sintético para 15 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato houve a necessidade de se aumentar o tempo de ciclo para 48 horas, e esse aumento implicou no comportamento cinético da reação. Entretanto observa-se que o ajuste ao modelo cinético de primeira-ordem com residual também se ajustou com um  $R^2$  de 97%.

Apesar dos ajustes, pode-se observar as constantes cinéticas, apresentam distinção entre os ensaios. Observa-se que no tempo de 360 min de ensaio com concentração de 15 mg.L<sup>-1</sup> o sistema conseguiu remover 3,12 mg.L<sup>-1</sup>, valor este próximo à remoção de 3,74 mg.L<sup>-1</sup> no mesmo tempo para o ensaio de 5 mg.L<sup>-1</sup>. No entanto, vale ressaltar que a concentração inicial da 3<sup>a</sup> condição foi o triplo da 1<sup>a</sup>, restando mais de 10 mg.L<sup>-1</sup> para ser degradado no tempo restante.

**Gráfico 6.18** – Perfil temporal da concentração de 15 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato com ajuste ao modelo cinético de primeira-ordem com residual



Fonte: Próprio autor

Essa distinção pode ter ocorrido devido à dois comportamentos cinéticos como se pode verificar nos três Gráficos (6.16, 6.17 e 6.18), com pontos em destaque, que apesar dos ajustes ao modelo residual, o comportamento pode estar relacionado com a possibilidade de predominância de diferentes rotas metabólicas na degradação do glifosato, devido à participação de distintas populações na degradação do composto durante os períodos de estudo de ciclo assim como com a formação e acúmulo de subprodutos do processo biológico (SCOW; SIMKINS; ALEXANDER, 1986).

A degradação de glifosato pode seguir duas rotas metabólicas distintas, a rota da glicina quando ocorre a clivagem da ligação C-P para obtenção de fósforo, produzindo como intermediários a sarcosina e glicina e a rota de formação do ácido aminometilfosfônico (AMPA) na qual a clivagem da molécula de glifosato se dá na ligação C-N resultando na formação de AMPA (GIMSING; BORGGAARD, 2007; SVIRODOV et al, 2015). Nesse caso, acreditasse que no primeiro decaimento seguiu a rota da glicina e posteriormente a rota de formação do AMPA (aminometilfosfônico) visto que o comportamento cinético final apresenta estabilização da concentração de glifosato mais persistente, o qual acreditasse que seja o AMPA devido sua persistência (AMARANTE JR. et al., 2002).

Os valores das constantes cinéticas das concentrações de 5 mg.L<sup>-1</sup>, 10 mg.L<sup>-1</sup> e 15 mg.L<sup>-1</sup>, foram respectivamente  $k_5 = 0,00566 \text{ min}^{-1}$ ;  $k_{10} = 0,00377 \text{ min}^{-1}$ ; e  $k_{15} = 0,00078 \text{ min}^{-1}$ , analisando esses valores observa-se que a constante  $k_5$  foi a de melhor desempenho reacional, ou seja, melhor eficiência de remoção por tempo de ensaio, assim quando comparamos  $k_5$  com a  $k_{15}$  notoriamente observa-se decaimento de 0,00488 min<sup>-1</sup> do valor, indicando que o sistema nessa condição foi a de pior desempenho.

Desta forma, evitando que concentrações maiores fossem inseridas o que demandaria maior tempo de adaptação, fixou-se a concentração de 15 mg.L<sup>-1</sup> para os ensaios com variação de concentrações de fósforo.

Assim como o glifosato, foram realizados perfis de fósforo para avaliar o desempenho do reator quanto ao consumo do nutriente. Os perfis também foram ajustados ao modelo cinético descrito por Mendonça (2002) e estão apresentados nos Gráficos 6.19, 6.20 e 6.21 representando os ensaios com concentrações de 0,79 mg.L<sup>-1</sup>, 1,47 mg.L<sup>-1</sup> e 2,15 mg.L<sup>-1</sup> de fósforo, concentrações estas definidas como relação mássica ideal para, respectivamente, 5 mg.L<sup>-1</sup>, 10 mg.L<sup>-1</sup> e 15 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato.

Pode-se observar que os comportamentos reacionais das concentrações de fósforo também se ajustarem ao modelo cinéticos possuindo valores percentuais maiores ao intervalo de confiança 95%, com os valores de R<sup>2</sup> iguais à 99%, 97% e 97%.





Fonte: Próprio autor

**Gráfico 6.20** – Perfil temporal da concentração de 1,47 mg.L<sup>-1</sup> de fósforo com ajuste ao modelo cinético de primeira-ordem com residual



Fonte: Próprio autor

Gráfico 6.21 – Perfil temporal da concentração de 2,15 mg.L<sup>-1</sup> de fósforo com ajuste ao modelo cinético

de primeira-ordem com residual



Fonte: Próprio autor

Desta forma foi possível verificar, por meio do comportamento cinético, que o consumo de fósforo está associado à degradação do glifosato no sistema e que o nutriente não foi um fator limitante no processo.

As constantes cinéticas geradas para o ensaio com concentração de 0,79 mg.L<sup>-1</sup> de fósforo foi k = 0,00464 min<sup>-1</sup>, para 1,47 mg.L<sup>-1</sup> k = 0,0020 min<sup>-1</sup> e para 2,15 mg.L<sup>-1</sup> k = 0,00153 min<sup>-1</sup>. Para a melhor visualização das constantes cinéticas das concentrações de fósforo e posterior comparação com as constantes geradas a partir das concentrações de glifosato, elas foram agrupadas na Tabela 6.6.
Fósforo
 Glifosato

 Concentração (mg.L<sup>-1</sup>)
 0,79
 1,47
 2,15
 5
 10
 15

 Valor de k (min<sup>-1</sup>)
 0,00464
 0,0020
 0,00153
 0,00566
 0,00377
 0,00078

 Tabela 6.6 – Valores das constantes cinéticas (k) do comportamento do fósforo e glifosato geradas a partir do modelo de primeira ordem residual ajustada aos dados obtidos nos ensaios da Fase A

Fonte: Próprio autor

Avaliando os valores de k obtidos para o comportamento do fósforo, observa-se o decaimento de k quando se aumenta a concentração do nutriente, o mesmo ocorre nas constantes obtidas para o comportamento do glifosato, ou seja, o aumento da concentração de glifosato e o respectivo decaimento na velocidade de reação estão associados ao consumo do fósforo.

Entretanto, diferentemente das duas primeiras condições onde o valor de k do glifosato esteve maior que o k do fósforo, na última condição, com 15 mg. $L^{-1}$  de glifosato e 2,15 mg. $L^{-1}$  de fósforo, a constante k do glifosato, se apresenta com valor inferior à do fósforo.

Desta forma, acredita-se que esse comportamento ocorreu devido a concentração de fósforo no sistema ser insuficiente para que as bactérias à utilizassem como nutrientes até o final do processo, implicando na degradação lenta do glifosato, visto que já foi observada a lenta adaptação à maior concentração do herbicida.

# 6.2.3 Avaliação da interferência do fósforo na cinética de degradação do glifosato

Com o objetivo de avaliar o efeito de diferentes concentrações de fósforo na cinética de biodegradação, após o reator ter sido considerado em equilíbrio dinâmico aparente, iniciou-se a Fase B e realizou-se perfis temporais dos 15 mg.L<sup>-1</sup> glifosato com 6 condições de fósforo analisadas de 2,15 mg.L<sup>-1</sup>; 5,37 mg.L<sup>-1</sup>; 10,75 mg.L<sup>-1</sup>; 16,12 mg.L<sup>-1</sup>; 21,5 mg.L<sup>-1</sup>; e 43 mg.L<sup>-1</sup>.

A partir dos perfis realizados foi possível ajustar ao modelo cinético de primeiraordem com residual descrito por Mendonça (2002) e assim analisar as variações das constantes cinéticas. Os gráficos 6.22 a 6.27 apresentam os perfis com ajuste cinético.

**Gráfico 6.22** – Perfil temporal da concentração de 15 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato com 2,15 mg.L<sup>-1</sup> de fósforo, ajustado ao modelo cinético de primeira-ordem com residual



Fonte: Próprio autor

**Gráfico 6.23** – Perfil temporal da concentração de 15 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato com 5,37 mg.L<sup>-1</sup> de fósforo, ajustado ao modelo cinético de primeira-ordem com residual





**Gráfico 6.24** – Perfil temporal da concentração de 15 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato com 10,75 mg.L<sup>-1</sup> de fósforo, ajustado ao modelo cinético de primeira-ordem com residual



Fonte: Próprio autor



**Gráfico 6.25** – Perfil temporal da concentração de 15 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato com 16,12 mg.L<sup>-1</sup> de fósforo ajustado ao modelo cinético de primeira-ordem com residual

Fonte: Próprio autor

**Gráfico 6.26** – Perfil temporal da concentração de 15 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato com 21,5 mg.L<sup>-1</sup> de fósforo ajustado ao modelo cinético de primeira-ordem com residual





**Gráfico 6.27** – Perfil temporal da concentração de 15 mg.L<sup>-1</sup> de glifosato com 43 mg.L<sup>-1</sup> de fósforo ajustado ao modelo cinético de primeira-ordem com residual



Fonte: Próprio autor

Os dados dos ajustes ao modelo cinético bem como os respectivos percentuais de tratamento final estão apresentados na Tabela 6.7.

Ensaios	Condições		Dados de ajuste		Eficiência
	Glifosato (mg.L <sup>-1</sup> )	Fósforo (mg.L <sup>-1</sup> )	$\mathbf{R}^2$	k (min <sup>-1</sup> )*	(%)
1	15	2,15	0,97252	0,00078	71,45
2	15	5,37	0,99107	0,00132	73,27
3	15	10,75	0,98732	0,00212	75,91
4	15	16,12	0,98871	0,0011	87,25
5	15	21,5	0,97031	0,00418	91,09
6	15	43	0,98148	0,00287	93,56

 Tabela 6.7 – Resumo dos dados cinéticos gerados a partir dos ajustes ao modelo de primeira ordem residual com o respectivo percentual de tratamento

\*Constante cinética referente ao modelo ajustado

### Fonte: Próprio autor

Observa-se que todos os modelos obtiveram um ajuste ao modelo cinético de primeira-ordem com residual superiores à 95%. Desta forma, foi possível analisar os resultados com base nos dados cinéticos associados ao modelo além do percentual de tratamento final.

O Gráfico 6.28 apresenta a correlação entre os valores de fósforo utilizados com os valores das constantes k obtidas nos ensaio.

Gráfico 6.28 - Relação da concentração de fósforo utilizada com o valor de k obtido



Fonte: Próprio autor

Nota-se que os valores das constantes cinéticas são crescentes do ensaio 1 ao 3, indicando que, em primeiro momento, o aumento da concentração de fósforo no meio

aumentou a velocidade de reação relacionada a biodegradação do glifosato, o que levou ao aumento da eficiência de tratamento que aumentou de 71,45% à 75,91%.

No ensaio 4 nota-se um decaimento no valor de k, possuindo valor maior apenas que a primeira condição, isso indica que o aumento de fósforo para 16,12 mg.L<sup>-1</sup> fez com que a velocidade biodegradação do glifosato fosse prejudicada, sendo esse ponto o único com comportamento distinto, apesar da eficiência de degradação ter aumentado para 87,25%.

Ao aumentar novamente a concentração de fósforo para 21,5 mg.L<sup>-1</sup> observou-se que o valor da constante k foi o maior valor obtido. Nesse ensaio foi realizado perfil de OD para avaliar o sistema com relação à eficiência de aeração sendo apresentado no gráfico 6.29 o perfil de comportamento de OD e o de glifosato relacionados ao tempo de ensaio.

Observa-se que a concentração de OD na amostra do substrato sintético após sua preparação já se encontrava com valor acima de 4 mg.L<sup>-1</sup> OD (ponto inicial), ao ser inserido no sistema nota-se que a concentração manteve uma média de 7 mg.L<sup>-1</sup> OD, valor este acima do exigido em ambiente aeróbio, entre 1 e 4 ppm (VON SPERLING, 1996), inferindo assim, que o sistema se manteve em boas condições de aeração durante todo o processo.





Fonte: Próprio autor

No último ensaio realizado, observa-se novamente o decaimento do valor de k, no entanto, permanecendo com valor menor apenas que o do ensaio 5. Pode-se dizer que apesar dos dois decaimentos da velocidade de reação, de modo geral, o aumento da concentração de fósforo pode esta relacionada à eficiência do tratamento, visto que o percentual de tratamento foi crescente do  $1^{\circ}$  ao  $6^{\circ}$  ensaio, indo de 71,45% à 93,56%.

Para relacionar cada ponto amostral dos perfis temporais com os resultados obtidos foi realizada análise de regressão múltipla considerando a segunda hipótese de que "o fósforo pode influenciar na cinética de biodegradação do glifosato, resultando em uma maior remoção quando se tem altas concentrações de fósforo no sistema".

Para a realização da análise de regressão múltipla considerou-se as variáveis Tempo e Fósforo e como resposta o percentual de tratamento do glifosato. O resultado da regressão consta na Tabela 6.8.

A regressão múltipla testou significância do ajuste com R<sup>2</sup>=0,68 e por meio do teste t os coeficientes  $\beta$  estimados para cada variável.

Interpretando os dados obtidos, o coeficiente  $\beta$  do Tempo indica que o mesmo possui 76% de correlação positiva, o que significa que a cada 0,76 h há o aumento de 0,71% na eficiência do tratamento, resultado esperado visto com maior tempo de tem-se maior remoção do herbicida. Para o fósforo o coeficiente  $\beta$  indica 30% de correlação positiva, isso corresponde que a cada aumento de 0,30 mg.L<sup>-1</sup> de fósforo o percentual de tratamento aumenta 0,027%.

$R^2 = 0,68356202; F(2,69) = 74,526$							
	Coefi	cientes	Estatística				
	β	В	t(140)	Valor-p			
Intercepto		9,778317	2,57026	0,012324			
Tempo	0,766979	0,027027	4,55868	< 0,001			
Fósforo	0,308716	0,716682	11,32566	< 0,001			

Tabela 6.8 – Efeito do tempo e fósforo sobre o percentual de tratamento do glifosato

#### Fonte: Próprio autor

Esses resultados permitem permite afirmar que a eficiência de tratamento é afetado de maneira positiva, tanto pelas mudanças no tempo (p<0,05), que corresponde a cada ponto do perfil temporal, bem como pelo fósforo (p<0,05) com um intervalo de confiança superior à 95%.

Com base nos resultados obtidos na regressão múltipla, para a melhor a visualização dos dados foi feita a análise da superfície resposta (Gráfico 6.30) relativo ao comportamento do tempo e fósforo. A equação dada pela superfície resposta segundo

o modelo quadrático é %Eficiência=-10,0182+0,0774\*X+1,9963\*Y-1,9409E-5\*X\*X+8,5342\*E-5\*X\*Y-0,0296\*Y\*Y.



Gráfico 6.30 - Superfície resposta da relação tempo/fósforo sob % de eficiência

Fonte: Próprio autor

Analisando o gráfico pode-se observar que a região onde se tem maior porcentual de eficiência é a representada pela coloração de vermelho intenso, verificando que o intervalo de tempo necessário para atingir a maior eficiência se inicia no ponto amostral de 1440 minutos (12 horas). Resultado esse já observado a partir dos gráficos de comportamento cinético.

A partir dos resultados encontrados, tanto da regressão quanto na superfície resposta, observa-se a influência da concentração de fósforo, verificando que as regiões que apresentam maiores eficiências também são as que apresentam os pontos amostrais com maiores concentrações de fósforo.

Vale ressaltar que a superfície resposta designa, por meio de dados estatísticos, a atuação de um comportamento com base nos pontos amostrados, não sendo possível afirmar que o comportamento seria o mesmo com a adição de pontos maiores ou intermediários aos já utilizados.

Esse comportamento pode ser explicado pela capacidade adsortiva de glifosato na argila expandida que, a partir dos resultados dos ensaios adsortivos, esteve diretamente ligada à quantidade de fósforo no meio. Isso porque a velocidade de degradação está em função do quanto a substância está disponível para os microrganismos (IVANKOVIC; HRENOVIC, 2010)

Com base nos resultados, observa-se que em baixas concentrações de fósforo tem-se glifosato adsorvido, logo menos disponível, e como consequência a velocidade de degradação diminui implicando na eficiência final do tratamento. Quando se aumenta a concentração de fósforo, assim como observado nos ensaios de adsorção, esse se adsorve e libera glifosato, logo maior concentração de glifosato disponível para os microrganismos e como consequência tem-se maior velocidade de degradação e eficiência de tratamento do herbicida.

Entretanto, quando se relaciona as concentrações de fósforo com a eficiência de tratamento do glifosato (Gráfico 6.31) nota-se que a eficiência de tratamento cresce quando se aumenta a concentração, porém, possivelmente, há uma determinada concentração de fósforo máxima capaz de ser adsorvida pela argila expandida, indicando que a partir dessa concentração o fósforo não irá interferir significativamente, pois nota-se uma tendência da eficiência de tratamento se manter constante.

Gráfico 6.31 - Relação da concentração de fósforo com a eficiência de tratamento do glifosato



Fonte: Próprio autor

Em estudo, Souza (2013) verificou que a adsorção em meio suporte teve influência direta no processo de biodegradação do alquilbenzeno linear sulfonado (LAS). Observou que quando ocorre maior adsorção do LAS há menor eficiência de degradação. Fato este já observado por Ivankovic e Hrenovic (2010), que verificaram que o processo de adsortivo torna a substância indisponível para microrganismos, com isso prejudicando sua biodegradação.

Desta forma, a partir dos ensaios de adsorção, observou-se que quanto maior a concentração de fósforo no meio, menor foi à capacidade adsortiva do glifosato, isso implica na sua maior disponibilidade como matéria orgânica para os microrganismos, aumentando assim sua biodegradação.

# 6.2.4 Resultados das análises do meio suporte com biofilme após a operação do reator

Foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise termogravimétrica com o objetivo de verificar a presença de biomassa aderida na argila expandida utilizada como meio suporte em reator aeróbio.

Realizaram-se análises de MEV em amostras de argila expandida retiradas do reator após o final da operação visando verificar a presença da biomassa na superfície externa e na superfície interna. As imagens obtidas a partir da análise de MEV na superfície externa da argila expandida estão apresentadas na Figura 6.3.

Figura 6.3 – Microscopia eletrônica de varredura da biomassa aderida à superfície externa da amostra de argila expandida utilizada como meio suporte: (a) destaque para diferentes morfologias; (b) destaque para colônia de microrganismos



#### Fonte: Próprio autor

Analisando as imagens pode-se visualizar grande quantidade de material aderido à superfície externa da argila expandida, verificando a eficiência do material quanto à aderência de biomassa, que pode ser atribuída a presença de microporos, assim como Silva (2007) que ao comparar a utilização de seixo rolado e argila expandida como meio suporte, verificou por meio de MEV, que a aderência de biomassa na argila expandida é mais propicia, devido a sua porosidade, por ser este o fator que mais influencia na colonização de microrganismos (CHANG et al., 2003). Observa-se que na Figura 6.3 foi possível identificar diferentes morfologias de microrganismos, entretanto, não se pode afirmar sua classificação, visto que a MEV apesar de permitir obter informações sobre a morfologia microbiana em diferentes superfícies, é uma técnica que se baseia na identificação visual, não sendo por si só, uma técnica de identificação microbiana.

As imagens obtidas a partir da análise de MEV da superfície interna da argila expandida estão apresentadas na Figura 6.4.

**Figura 6.4** – Microscopia eletrônica de varredura da superfície interna da amostra de argila expandida utilizada como meio suporte: 6.4a com resolução 500X e 6.4b com resolução 2.000X



#### Fonte: Próprio autor

Diferentemente da superfície externa ao visualizar as imagens nota-se que na superfície interna não foi possível visualizar material aderido, indicando que a biomassa esteve aderida apenas na região externa do material suporte, caracterizando assim, como biofilme.

A análise termogravimétrica consistiu no aquecimento das amostras em velocidade constante, e ligado a uma balança, permitiu o registro de variações da massa em função da temperatura, com o objetivo de identificar o intervalo de temperatura característico da queima da biomassa.

Os gráficos foram construídos de modo a visualizar simultaneamente o comportamento da perda de massa (TGA) e a derivada deste parâmetro (DTA), que indica os pontos onde ocorre a maior variação de massa relacionada à temperatura.

Primeiramente, foi realizada a análise termogravimétrica da amostra pura de argila expandida, que não foi introduzida no reator (Gráfico 6.32a), para que se pudesse ter um parâmetro de comparação com a análise termogravimétrica da amostra de argila expandida retirada do reator (Gráfico 6.32b).



Gráfico 6.32 - (a) Análise termogravimétrica de argila expandida pura, sem biomassa aderida (não

#### Fonte: Próprio autor

De acordo com o gráfico percebe-se que a argila pura apresentou perda de 0,84% de massa até 200°C atribuída à umidade remanescente da amostra, devido sua capacidade higroscópica, e de 0,97% de 200 à 500°C, perdendo mais 0,14% até 700°C totalizando uma perca de 1,95%. Fixou-se assim, a temperatura de 200°C como limite inferior e de 500°C como limite superior, limites definidos para ter como referência, de forma que qualquer perda de massa nesse intervalo seja atribuída à material orgânico volátil (biofilme).

Pode-se observar que, assim como na amostra pura, até 200°C houve perda de 0,85% de massa, representada também pela umidade remanescente da amostra. Entretanto, verifica-se que de 200°C à 500°C amostra perde 1,44% de massa e continua perdendo 0,57% até 800°C alcançando um total de perda equivalente à 2,86%.

Verifica-se assim, que dentro do limite estabelecido, especificamente na temperatura de 321,8°C, esse comportamento fez com que surgisse um novo pico de DTG, tendo maior variação de massa relacionada à temperatura, indicando que neste ponto a o maior percentual de perda de massa é atribuído à volatilização biomassa.

### 7 CONCLUSÃO

Com a realização dos perfis temporais foi possível descrever o comportamento do glifosato frente à diferentes condições de pH e fósforo no sistema experimental, por meio dos ajustes aos modelos cinéticos de pseudo-primeira-ordem, pseudo-segundaordem e modelo intrapartícula, em ensaios adsortivos, o que permitiu verificar a influência tanto do pH quanto dos íons fosfato na adsorção do glifosato em argila expandida, onde a cinética de adsorção demonstrou a influência de ambos os parâmetros, em geral, em concentrações mais elevadas de íons fosfato.

Com a operação do sistema em condições aeróbias foi possível obter perfis temporais, que se ajustaram ao modelo cinético de primeira ordem com residual, permitindo verificar a influência dos íons fosfato na cinética de degradação do glifosato em argila expandida, sendo possível observar a eficiência de tratamento do glifosato foi crescente à medida que se aumentou as concentrações de fósforo, indicando que a cinética de degradação esteve diretamente associada à cinética adsortiva.

Desta forma conclui-se que o fósforo se apresenta como um interferente na adsorção de glifosato em argila expandida, demonstrando que quanto maior a concentrações dos íons fosfato, menor a capacidade adsortiva do herbicida, implicando assim na maior biodisponibilidade da substância para tratamento em reatores biológicos, permitindo assim o aumento da eficiência de tratamento do glifosato de 57,7 % remoção no início da operação até 93,56% ao final da operação sob altas concentrações de fósforo.

## 8 REFERÊNCIAS

AGRODEFESA – Agência Goiana de Defesa Agropecuária. Lista de Agrotóxicos Cadastrados no estado de Goiás. 2016. Disponível em: <u>http://www.agrodefesa.go.gov.br/post/ver/186586/agrotoxicos</u>. Acesso em: 16 jun. de 2016.

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 an Polymer Science**, vol.128, p.278-282, 2004.

ALVES, I. C. C.; EL-RABRINI, M.; SANTOS, M. de L. S.; MONTEIRO, S. de M.; BARBOSA, L. P. F.; GUIMARÃES, J. T. F. Qualidade das águas superficiais e avaliação do estado trófico do Rio Arari. 2012. Disponível em: <u>http://www.scielo.br/pdf/aa/v42n1/a14v42n1.pdf</u>. Acesso em: 18 de nov. 2012.

AMARANTE JÚNIOR, O. P.; SANTOS T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, vol. 25, n° 4, p.589-593, 2002.

ANDA. ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. Estatística: principais indicadores do setor de fertilizantes. 2015. Disponível em: <u>http://www.anda.org.br/estatisticas.aspx</u>. Acesso em: 10 jun. de 2015.

ANDRIGHETTI, M. S., NACHTIGALL, G. R., QUEIROZ, S. C. N. DE, FERRACINI, V. L., AYUB, M. A. Z. Biodegradação de glifosato pela microbiota de solos cultivados com macieira. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, vol. 38, n° 5, p.1643-1653, 2014.

ANNETT, R.; HABIBI, H.R.; HONTELA, A. Impact of glyphosate and glyphosatebasedherbicides on the freshwater environment. *Journal of applied toxicology*, vol.34, p.458-479, 2014.

APARICIO, V. C.; GERÓNIMO, E.; MARINO, D.; PRIMOST, J.; CARRIQUIRIBORDE, P.; COSTA, J. L. Enveronmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. **Chemosphere**, vol. 93, 2013.

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22 ed. Washington: APHA, 2012.

ARAUJO, J. C. **Biofilmes anaeróbios: desenvolvimento e caracterização filogenética usando hibridação in situ com sondas fluorescentes.** Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

ARORA, M. L.; BARTH, E. F.; UMPHES, M. B. Technology evaluation of sequencing batch reactors. **Journal Water Pollution Control Federation**, vol.57, n° 8, p.867-875, 1985.

ARROYAVE, J.M.; WAIMAN, C.C.; ZANINI, G.O.; AVENA, M.J. Effect of humic acid on the adsorption/desorption behavior of glyphosate on goethite: isotherms e kinects. **Chemosphere**, vol.145, p.34-41, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR n°13969 -Tanques sépticos - Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos – Projeto, construção e operação. Rio de Janeiro, 1997.

AYOOLA, S. O. Toxicity of glyphosate herbicide on Nile tilapia (*Oreochromis niloticus*) juvenile. Afr. J. Agric. Res, vol.03, p-825-834, 2008.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. Journal of Colloid and Interface Science, p.47-52, 2004.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T. A. Cr (VI) removal from synthetic wasterwater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan. **Chemosphere**, vol.54, p.951-967, 2004.

BARROS, F. M. **Dinâmica do nitrogênio e do fósforo e estado trófico nas águas do rio Turvo Sujo.** 2008. Tese (doutorado em Engenharia Agrícola) Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2008. Disponível em: <u>http://www.tede.ufv.br/tedesimplificado/tde\_arquivos/12/TDE-2009-02-04T084442Z-</u> <u>1517/Publico/texto%20completo.pdf</u>. Acesso em: 15 de jun. 2016.

BARTHEL, L. Estudo de biofilme desenvolvido em reator de leito fluidizado trifásico aeróbio no tratamento de efluentes têxteis. Dissertação - (Mestrado). Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Florianópolis – SC, 1998.

BENACHOUR, N, Se'ralini G. Glyphosate Formulations Induce Apoptosis and Necrosis in Human Umbilical, Embryonic, and Placental Cells. **Chem. Res. Toxicol**, vol. 22, p.97-105, 2009.

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, p. 1079-1089, 2017.

BERTOLINI, T. C. R.; FUNGARO, D. A. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção do corante cristal violeta sobre zeólitas de cinzas leves e pesadas de carvão. **Anais:** International workshop advances in cleaner production. São Paulo, SP, 2011.

BETTO, T. L.; HEMKEMEIER, M.; KOETZ, P. R. Remoção de demanda bioquímica de oxigênio total Kjeldahl de efluente de indústria de vegetais congelados por Reator em Batelada Seqüencial. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, vol.18, n° 03, Rio de Janeiro, 2013.

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**, vol. 25, p.2686-2693, 2006.

BRASIL. Decreto n° 4.074, de 4 de janeiro de 2002. Regulamenta a Lei no 7.802, de 11 de julho de 1989, que dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências.

BRASIL. **Portaria nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade.

BRITO, N.N.; ZAMORA, P.P.; NETO, A.L.O.; DE BATTISTI, A.; PATERNIANI, J.E.S.; PELEGRINI, R.T. Utilização de fungos na remediação de efluentes industriais. **Anais:** FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS, Rio Claro, 2004.

BUNHAK, E. J.; MENDES, E. S.; PEREIRA, N. C. PINEDA, E. A. G.; HECHENLEITNER, A. A. W.; CAVALCANTI, O. A. Análises físico-químicas de biofilmes de sulfato de condroitoina modificado. **Química Nova**, vol. 38, n° 03, p.316-320, 2015.

CALVETE, T. **Casca de pinhão - in natura e carvão ativo – adsorventes para remoção de corantes em efluentes aquosos.** Tese (Doutorado). Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2011.

CARLSON, R.E. A trophic state index for lakes. Limnology and Oceanography, vol. 22, n° 02, p.261-269, 1977.

CARVALHO, S. J. P.; DAMINI, V.; DIAS, A. C. R.; YAMASAKI, G. M.; CHRISTOFFOLETI, P. J. Eficácia e pH de caldas de glifosato após adição de fertilizantes nitrogenados e utilização de pulverizador pressurizado por CO2. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, vol. 44, n° 06, p.569-575, 2009.

CASONATTO, M. S.; ARANTES, S. A. C. M.; RIEGER, E. A.; ANDRADE, E. A. How glyphosate may affect transgenic soybean in different soil and phosphorus levels. **Planta Daninha**, vol. 32, n° 04, p.843-850, 2014.

CASTRO JR, J. V., PERALBA, M.C.R., AYUB, M. A.Z. Biodegradation of the herbicide glyphosate by filamentous fungi in platform shaker and batch bioreactor. **Journal of Environmental Science and Health Part B**, vol. 42, p.883–886, 2007.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo 2008/CETESB.** São Paulo: Série Relatórios-Secretaria de Estado do Meio Ambiente. vol. 01, 531p. Relatório anual, 2010.

CHANG, J. S.; LEE, K. S.; LIN, P. J. Biohydrogen production with fixed-bed bioreactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, vol. 27, p.1167-1174, 2003.

CHEN, F., ZHOU C., LI, G., PENG, F. Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301. Arabian Journal of Chemistry, vol. 9, p.S1665-S1669, 2016.

CHERNICHARO, C. A. L. **Reatores anaeróbios.** vol. 05, 246p. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1997.

CINASITA. **Cinasita**. 2007. Disponível em: <u>www.cinasita.com.br</u>. Acesso em 06 de outubro de 2016.

CINEXPAN – Indústria e Comércio de Argila Expandida Ltda. Ficha Técnica da Argila Expandida: Referência 1506. Várzea Paulista, São Paulo, 2011.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução n° 357/2005.** 2005.

COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. **Química Nova**, vol. 28, p.1038-1045, 2005.

CYBIS, L. F.; HORAN, N. Uso do ph, Redox e od para o controle de nitrificação e desnitrificação em reatores seqüenciais em batelada (rsb): resumo. **Anais**: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 18, Salvador. Resumos dos trabalhos técnicos. Rio de Janeiro, 1995.

DA CRUZ, L.H.; SANTANA, H.; 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, p.385-394, 2007.

DAVEY, M. E.; O'TOOLE, G. A. Microbial biofilms: from ecology to molecular genetcs. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, vol. 64, n° 04, p.847-867, 2000.

DEGENHARDT, D.; HUMPHRIES, D.; CESSNA, A.J.; MESSING, P.; BADIOU, P.H.; RAINA, R.; FARENHORST, A.; PENNOCK, D.J. Dissipation of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water and sediment of two Canadian prairie wetlands. **Journal of Environmental Science and Health**, v.47, p. 631–639, 2012.

FAO - Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura. **Perspectivas agrícolas no Brasil: desafios da agricultura brasileira 2017-2014.** 2015.

FARIA, O. L. V.; KOETZ, P. R.; SANTOS, M. S.; NUNES, W. A. Remoção de fósforo de efluentes da parboalização de arroz por absorção biológica estimulada em reator em batelada seqüencial (RBS). **Ciência e Tecnologia de Alimentos,** vol. 26, n° 02, p.309-317, Campinas, 2006.

FREGOLENTE, L. G.; BISINOTI, M. C.; MOREIRA, A. B.; FERREIRA, O. P. Análise termogravimétrica na caracterização de carbono hidrotérmico. **In:** IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, Serra Negra – São Paulo, 2014.

FREIRE, R. S.; PELEGRINE, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. PERALTA-ZAMORA. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, vol. 23, n° 04, Curitiba, 2000.

FREITAS, I. C.; CARVALHO, G. L.; SIQUEIRA, E. Q.; MAESHIMA, F. H. S.; SANTOS, F. C. V.; CORRECHEL, V. Qualidade da água do rio meia ponte no perímetro urbano do município de Goiânia-Goiás. **Anais:** XXXIII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo. Center Convention, Uberlândia, - Minas Gerais, 2011.

GALLI, A.J.B.; MONTEZUMA, M.C. Glifosato: Alguns aspectos da utilização de herbicida glifosato na agricultura. Ed ACADCOM, 2005.

GAYLARD, C. C.; BELLINASO, M. L.; MANFIO, G. P. Aspectos biológicos e técnicas da biorremediação de xenobióticos. **Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento**, Brasília, vol. 08, n° 34, 2005.

GIMSING, A. L.; BORGGAARD, O. K. Effect of KCL and CaCL2 as backgroup electrolytes on the competitive adsorption of glyphosate and phosphate on goethite. **The Clay Minerals Society**, vol. 49, n° 03, jun. 2001.

GIMSING, A.L., SZILAS, C., BORGGAARD, O.K. Sorption of glyphosate and phosphate by variable-charge tropical soils from Tanzania. **Geoderma**, v.138, p.127-132, 2007.

GIMSING, A.L.; BORGGAARD, O.K.; BANG, M. Influence of soil composition on adsorption of glyphosate and phosphate by contrasting Danish surface soils. European **Journal of Soil Science**, v.55, p.183-191, 2004.

GOMES, D. P. P.; BARROS, F. M.; BARRETO, L. V.; ROSA, R. C. C.; TAGLIAFERRI, C. Avaliação do estado trófico para o rio Catolé - BA em diferentes épocas do ano. Centro Científico Conhecer - **Enciclopédia Biosfera**, Goiânia, vol. 06, n° 11, 2010.

GOMES, S. A.; ALVES, O. W. Diagnóstico do estado trófico e da qualidade da água do reservatório do ribeirão João Leite, Goiânia-GO, Brasil. **Anais:** XXXXXII Congresso Brasileiro de Química. Recife – PE, 2012.

GONÇALVES, M. S.; BETTIN. J. P.; SILVA JÚNIOR, L. C. S.; SAMPAIO, S. C.; BOSCO, T. C. Adequação dos modelos de langmuir e freundlich na adsorção de cobre em solo argiloso do sul do brasil. **Revista Holos.** ano 29, vol. 04, 2013.

GULNAZ, O.; SAYGIDEGER, S.; KUSVURAN, E. Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physic-chemical environment and kinects study. *Journal of Hazardous Materials*, v.120, n.1-3, p.193-120, 2005.

HERNANDEZ, L. R.; GARCIA, A. L. E.; TEJERO, I. Comparasion between a fixed bed hybrid membrane bioreactor and a conventional membrane bioreactor for municipal wastewater treatment: a pilot-scale study. **Bioresource Technology**, vol. 152, p.212-219, jan. 2014.

HO, Y.S. Citation review of Lagergren kinect rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v.59, n.1, p.171-177, 2004.

HO, Y.S. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. **Water Research**, v.37, p.2323-2330, 2003.

HO, Y.S. Review of second-order models for adsorption systems. Journal of Hazardous Materials, v.B136, p.681-689, 2006.

HUYSMAN, P.; VAN MEENEN, P.; VAN ASSCHE, P.; VERSTRAETE, W. Factors affecting colonization of nonporous packing materials in model upflow methane reactors. **Biotechnology Letters**, vol.05, p.643-648, 1983.

IBGE – Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística. **Indicadores de desenvolvimento sustentável.** Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: < <u>http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/recursosnaturais/ids/default\_2015.shtm</u>> Acesso em julho de 2016.

IBGE - Instituto Brasileiro De Geografia E Estatística: **Banco de Dados**. 2014. Disponível em: <u>http://www.ibge.gov.br/paisesat/main\_frameset.php</u> . Acesso em: 10 de mar. de 2015.

Instituto de Química, Araraquara - SP, 2012.

IPCS INCHEM, 1996 – **Glifosato**. Disponível em: <u>http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc159.htm#SubSectionNumber:4.1.2</u> Acesso em 26 de julho de 2016.

ISOCEL. Isocel. 2006. Disponível em: <u>www.isocel.net/infoargila.htm</u> Acesso em 03 ago. 2016.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do ph na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, vol. 27, n° 05, p.734-738, 2004.

KEENAN, D. SABELNIKON, A. Biological augmentation eliminates grease and oil in baker wastewater. **Water Enverinmental Research**, vol.72, p.141-146, 2000.

KOGAN, M.; METZ, A.; ORTEGA, R. Adsorption of glyphosate in chilean soils and its relationship with unoccupied phosphate binding sites. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, vol. 08, n° 04, p.513-519, abr. 2003.

KOLLER, V. J.; FURHACKER, M.; NERSESYAN, A.; MISIK, M.; EISENBAUER, M.; KNASMUELLER, S. Cytotoxic and DNA-damaging properties of glyphosate and Roundup in human-derived buccal epithelial cells. **Arch Toxicol**, vol.86, n°05, p.805-813, 2012.

LAMPARELLI, M. C. **Grau de trofia em corpos d'água do estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento.** São Paulo : USP/ Departamento de Ecologia., 2004. 235 f. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, 2004.

LAN, H.; HE, W.; WANG, A.; LIU, R.; LIU, H.; QU, J.; HUANG, C. P. An activated carbon fiber cathode for the degradation of glyphosate in aqueous solutions by the Electro-Fenton mode: Optimal operational conditions and the deposition of iron on cathode on electrode reusability. **Water Research**, vol. 105, p.575-578, 2016.

LIMA, E. P.; LOPES, S. M. B.; AMORIM, M. I. M.; ARAÚJO, L. H. S.; NEVES, K. R. T.; MAIA, E. R. Exposição a pesticidas e repercussão na saúde de agentes sanitaristas no Estado do Ceará, Brasil. **Ciência e Saúde Coletiva**. vol. 14 n° 06, Rio de Janeiro, 2009.

LIMA, M. Biodiversidad en américa latina y el caribe. Brasil: oms considera "altamente tóxico" herbicida de soja transgênica. 2014. Disponível em: <u>http://www.biodiversidadla.org/Menu\_Derecha/Prensa/Brasil\_OMS\_considera\_altamen</u> te\_toxico\_herbicida\_de\_soja\_transgenica\_Acesso em 18 de junho de 2016.

MAINTINGUER, S. I.; SAKAMOTO, I. K.; DUARTE, I. C. S.; SILVA, E. L.; MACIEL, C. C.; VARESCHE, M. B. A. Degradação anaeróbia de fenol em reatores em batelada sob condições fermentativas. **Tecno-logica**, vol. 12, n° 02, p.47-55, Santa Cruz do Sul, 2008.

MAJEWSKY, M.; GALLÉ, T.; YARGEAU, V.; FISCHER, K. Active heterotrophic biomass and sludge retention time (SRT) as determining factors for biodegradation kinects of pharmaceuticals in activated sludge. **Bioresource** Technology, vol. 102, p.7415-7421, 2011.

MALLAT, E.; BARCELÓ, D. Analysis and a degradation study of glyphosate and of aminomethylphpsphonic acid in natural Waters by means of polymeric and ion-exchange solid-phase extraction columns followed by ion chromatography-post-column derivatization with fluorescence detection. **Journal of Chromatography**, vol. 823, p.129-136, 1998.

MARIN, P.; BORBA, C. E.; MÓDENES, A. P.; OLIVEIRA, S. P. D.; PASSAIA, N.; FIGUEIREDO, L. S. Avaliação do efeito da temperatura, pH e granulometria do adsorvente na adsorção do corante azul reativo 5G. **Engevista**, vol.17, n°01, p.59-68, 2015.

MARONEZE, M. M.; ZEPKA, L. Q.; VIEIRA, J. G.; QUEIROZ, M. I.; LOPES, E. J. A tecnologia de remoção de fósforo: gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Água**, vol. 9, n° 03, Taubaté, 2014.

MENDONÇA, L.C. Microbiologia e cinética de sistemas de lodos ativados como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido. Tese Doutorado. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos – SP. 2002. 219p. MONNIG, E.; ZWEIDINGER, R. A.; WARNER, M.; BATTEN, R.; LIVERMAN, D. Treatment Technology for Pesticide Manufacturing Effluents: Glyphosate. **Research Triangle Institute.** National Service Center for Environmental Publications (NSCEP). 53p., 1980.

MONSANTO. **Comportamento do glifosato no solo e na água**. 2011. Disponível em <u>http://www.monsanto.com.br/roundup/glifosato/capitulo6/capitulo6.asp</u> . Acesso em: 16 de junho de 2016.

MORAVIA, W. G.; C. OLIVEIRA, A. S.; GUMIERI, A. G.; VASCONCELOS, W. L.; Caracterização microestrutural da argila expandida para aplicação como agregado em concreto estrutural leve. **Cerâmica**, vol. 52, n° 322, 2006.

NETO, H. M. Tratamento de efluentes na indústria de papel e celulose. **Revista TAE**, n° 07, Fev./Mar., 2014.

NETO, S. A. **Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais: uma comparação entre processos eletroquímicos.** Dissertação - (Mestrado). Departamento de Química, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto - SP, 2009.

OLAWALE, A. K.; AKINSOJI, O.A. Biodegradation of Glyphosate Pesticide by Bacteria isolated from Agricultural Soil. Report and Opinion, vol. 3, n° 01, p.124-128, 2011.

OLIVEIRA, F.A.; MEDEIROS, J.F.; ALVES, R.C.; LINHARES, P.S.F.; MEDEIROS, A.M.A.; OLIVEIRA, M.K.T. Interação entre salinidade da água de irrigação e adubação nitrogenada na cultura da berinjela. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.18, p.480-486, 2014.

OLIVEIRA, R. F. **Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações.** Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2013.

PAGANELLI, A.; GNAZZO, A.; COSTA, V. H.; LÓPEZ, S. L.; CARRASCO, A. E. Glyphosate-based herbicides produce teratogenic effects on vertebrates by impairing retinoic acid signaling. **Chemical Research in Toxicology**, vol.10, n°23, p.1586-1595, 2010.

PALHARES, J. C. P.; CALIJURI, M. C. Characterization of affluents and effluents in swine feeding system and environmental impact qualification. **Ciência Rural**, vol. 37, n° 02, p.502-509, Santa Maria, 2007.

PASQUALETTO, A. VAZ JUNIOR, B. F.; SILVA, G. G.; BARBOSA, M. T. F.; CARVALHO, P. L.; GOMES, R. V.; Avaliação dos níveis de agrotóxicos encontrados na água de abastecimento nas cidades de Goiânia e Aparecida de Goiânia. Disponível em: < <u>http://www2.ucg.br/nupenge/pdf/artigo\_02.pdf</u>> Acesso em 15 de Dez. de 2016.

PESCADOR, F. S.; CYBIS, L. F. A. **Tratamento de esgoto doméstico em reatores** seqüenciais em batelada anaeróbios (rsban). UFRGS. Instituto de pesquisas hidráulicas. Porto Alegre, 2001.

PIENIAZEK, D.; BUKOWSKA, B.; DUDA, W. Comparison of the effect of Roundup Ultra 360 SL pesticide and its active compound glyphosate on human erythrocytes. **Pest Biochem Physiol**, vol.79, n°02, p.58-63, 2004.

PLOUX, L.; MATEESCU, M. GUICHAOUA, L.; VALENTIN, J.; BO<sup>•</sup>HMLER, J.; ANSELME, K.; CHAMPION, E.; PE<sup>•</sup>COUT, N.; CHOTARD-GHODSNIA, R.; Viana, M. New colloidal fabrication of bioceramics with controlled porosity for delivery of antibiotics. **Journal of Materials Science**, vol. 51, n° 19, p.8861-8879, 2016.

PONTES, A. F. V. Avaliação de desempenho de reator anaeróbio-aeróbio com recirculação da fase líquida no tratamento de água residuária proveniente de abatedouro de aves. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

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**, vol. 60, n° 01, p.175-180, 2003.

PRATA, F.; LAVORENTI, A. Retenção e mobilidade de defensivos agrícolas no solo. In: Alleoni, L. R. F.; Regitano, J. B. (Ed.). **Apostila do simpósio sobre dinâmica de defensivos agrícolas no solo: aspectos práticos e ambientais**. Piracicaba: Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, p.57-69, 2002.

PRATA, F.; LAVORENTI, A.; REGITANO, J.B.; TORNISIELO, V.L. Influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glifosato em solos com diferentes atributos mineralógicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p. 947-51, 2000.

QUEIROZ, G. M. P.; SILVA, M. R. da; BIANCO, R. J. F.; PINHEIRO, A.; KAUFMANN, V. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. **Química Nova**, vol. 34, n° 02, 190-195, 2011.

RAJESHWARI, K. V.; BALAKRISHNAN, M.; KANSAL, A.; LATA, K.; KISHORE, V. V. N. State-of-the-art of anaerobic digestion technology for industrial wastewater treatment. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 04, p.135-156, 2000.

RAMALHO, R. S. Introduction to wasterwater treatment processes. New York, 1977. Disponível em: <u>https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=r96wS3W0-sUC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Introduction+to+wastewater+treatment+processes.&ots=6 RztC\_aHrx&sig=sKZnK-HE6xJ08IWFXBZKwkES1mI#v=onepage&q&f=false Acesso em 10 de ago. de 2016.</u>

RIVOIRA, L.; APPENDINI, M.; FIORILLI, S.; ONIDA, B.; DEL BUBBA, M.; BRUZZONITI, M. Functionalized iron oxide/SBA-15 sorbent: investigation of adsorption performance towards glyphosate herbicide. Environmental Science and Pollution Research, vol. 23, n° 21, p.21682-21691, 2016.

RUBIO, A. J.; BERGAMASCO, R.; YAMAGUSHI, N. U. Remoção do herbicida glifosato utilizando carvão ativado impregnado com compostos metálicos de prata e

cobre para a melhoria da qualidade da água. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental,** vol. 20, n° 01, Santa Maria, 2016.

SANTOS, A. V.; CYBIS, L. F.; GEHLING, G. R. Dimensionamento do volume do reator seqüencial em batelada (RSB) com enchimento estático. **Engenharia Sanitária e Ambiental**. vol. 12, n° 04, Rio de Janeiro, 2007.

SCOW, K M; SIMKINS, S; ALEXANDER, M Kinetics of mineralization of organic compounds at low concentrations in soil. Applied and Environmental Microbiology, v. 51(5), p.1028, 1986.

SHEN, J.; HUANG, J.; RUAN, H.; WANG, J., VAN DER BRUGGEN, B. Technoeconomic analysis of resource recovery of glyphosate liquor by membrane technology. **Desalination**, vol. 342, p.118-125, Junho 2014.

SHUSHKOVA T., ERMAKOVA I., LEONTIEVSKY A., Glyphosate bioavailability in soil. **Biodegradation**, vol. 21, p.403-410, 2010.

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, p.5733-5742, 2016.

SILVA, D. R.; CRESPI, M. S.; CRNKOVIC, P. C. G. M.; RIBEIRO, C. A. Pyrolysis, combustion and oxy-combustion studies of sugarcane industry wastes and its blends. **J Therm Anal Calorim**, vol. 121, p.309-318, 2015.

SILVA, M. D.; PERALBA, M. C. R.; MATTOS, M. L. T. Determinação de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas superficiais do arroio passo do pilão. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, vol. 13, p.19-28, 2003.

SILVA, N. L.; CRISPIM, J. M. S.; VIEIRA, R. P. Modelagem cinética da degradação térmica do ácido ascórbico em reator batelada. **Anais**: XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Unicamp, Campinas – São Paulo, 2015.

SILVA, V. G. Monitoramento de parâmetros físicos, químicos e biológicos em um reator anaeróbio híbrido (RAH) em escala piloto, tratando água residuária do café produzido por via úmida. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Lavras, 2007.

SINDIVEG. SINDICATO NACIONAL DA INSDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA VEGETAL. **Sindiveg news** – Balanço 2015. 13° edição, 2016.

SOUZA, D. R. DE; TROVÕ, A. G.; MACHADO, A. E. H.; FILHO NELSON, R. A.; SILVA, M. A. A.; MACHADO, A. E. H. Degradation of the commercial herbicide glyphosate by photo-fenton process: Evaluation of kinetic parameters and toxicity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 24,n° 09, p.1451-1460, Setembro, 2013.

SVIRIDOV, T. V.; SHUSHKOVA, I. T.; ERMAKOVA, E. V. IVANOVA, D. O.; EPIKTETOV, A. A. Microbial Degradation of Glyphosate Herbicides (Review). **Prikladnaya Biokhimiya i Mikrobiologiya**, vol.51, n°02, p.183–190, 2015.

TIBURCIUS, E. R. L.; ZAMORA, P. P.; EMMEL, A. Degradação de benzeno, tolueno e xileno em águas contaminadas por gasolina, utilizando-se processos foto-fenton. **Química Nova**, vol. 32, n° 08, p.2058-2063, 2009.

TOLEDO, A.P.J.; TALARICO, M.; CHINEZ, S.J.; AGUDO, E.G. A aplicação de modelos simplificados para a avaliação do processo da eutrofização em lagos e reservatórios tropicais. **Anais**: XII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Balneário Camboriú, Santa Catarina. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. p.1-34, 1983.

TONI, L. R. M; DE SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. **Química Nova**, vol. 29, n° 04, p.829, 2006.

TORQUATO, L. D. M. Estudo de degradação térmica e caracterização de lodos provenientes de diferentes sistemas de tratamento de esgotos. Dissertação - (Mestrado). Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,

VON SPERLING, E. Avaliação do estado trófico de lagoas e reservatórios tropicais. **Revista Bio**, vol. 02, n° 03, p.68-76, 1994.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos de tratamento de esgotos**: princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais/Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, vol. 02, 246p, 1996.

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 goethit as induced by phosphate adsorption: Effect of surface coverage. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.394, p.485-489, 2013.

WANG, S.; SEIWERT, B.; KÄSTNER, M.; MILTNER, A.; SCHÄFFER, A.; REEMTSMA, T.; YANG, Q.; NOWAK, K. M. (Bio)degradation of glyphosate in water-sediment microcosms – A stable isotope co-labeling approach. **Water Research**, vol.99, p.91-1001, 2016.

WANG, Y.; YU, Y.; LI, H.; SHEN, C.; Comparison study of phosphorus adsorption on different wast solids: fly ash, red mud and ferric-alum water treatment residues. **Journal of Environmental Sciences**, v.50, p.79-86, 2016.

WAUCHOPE, R.D.; YEH, S.; LINDERS, J.; KLOSKOWSKI, R.; TANAKA, K.; RUBIN, B.; KATAYAMA, A.; KORDEL, W.; GERSTL, Z.; LANE, M.; UNSWORTH, J.B. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science*, v.58, p.419–445, 2002.

XIAO, G.; WEN, R. Comparative adsorption of glyphosate from aqueous solution by 2aminopyridine modified polystyrene resin, D301 resin and 330 resin: Influencing factors, salinity resistance and mechanism. *Fluid Phase Equilibria*, v.411, p.1-6, 2016. YU, X.M., YU, T., YIN, G.H., DONG, Q.L. AN, M., WANG, H.R. AI, C.X. Glyphosate biodegradation and potential soil bioremediation by Bacillus subtilis strain Bs-15. Genetics and Molecular Research, vol. 14,n° 04, p.14717-14730, 2015.

ZAIAT, M.; VIEIRA, L G. T.; FOREST, E. Intrinsic kinetic parameters of substrate utilization by immobilized anaerobic sludge. **Biotechnology and Bioengineering**. p.220-225, 1997.

ZHAO, B.; ZHANG, J.; GONG, J.; ZHANG, H. ZHANG, C. Glyphosate mobility in soils by phosphate application: Laboratory column experiments. *Geoderma*, v.149, p.290–297, 2009.