



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
Programa de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente

**REMOÇÃO DE GLIFOSATO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS
UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PARA FINS DE REÚSO**

RAYSSA LIMA DE MELO

PALMAS

2018

RAYSSA LIMA DE MELO

**REMOÇÃO DE GLIFOSATO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS
UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PARA FINS DE REÚSO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação em Ciências do Ambiente da Universidade Federal do Tocantins, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências do Ambiente.

Orientadora: Liliana Pena Naval

Co-orientadora: Elisandra Scapin

PALMAS

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

M528r Melo, Rayssa Lima de.

REMOÇÃO DE GLIFOSATO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS
UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PARA FINS DE REÚSO. / Rayssa Lima
de Melo. – Palmas, TO, 2018.

57 f.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do Tocantins
– Câmpus Universitário de Palmas - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) em
Ciências do Ambiente, 2018.

Orientadora : Liliana Pena Naval

Coorientadora : Elisandra Scapin

1. Reuso. 2. Tratamento complementar de efluentes. 3. Remoção de
pesticidas. 4. Saúde ambiental e humana. I. Título

CDD 628

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer
forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte.
A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184
do Código Penal.

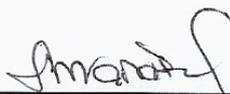
**Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).**

TERMO DE APROVAÇÃO

Rayssa Lima de Melo

REMOÇÃO DE GLIFOSATO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PARA FINS DE REUSO

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no curso de Pós-Graduação em Ciências do Ambiente, da Universidade Federal do Tocantins, pela seguinte banca examinadora:



Prof.ª. Dra. Liliansa Pena Naval (Orientadora)
Universidade Federal do Tocantins, UFT



Prof.ª. Dra. Elisandra Scapin (Coorientadora)
Universidade Federal do Tocantins, UFT



Prof.ª. Dra. Kellen Lagares Ferreira Silva (Membro interno)
Universidade Federal do Tocantins, UFT



Prof.ª. Dra. Paula Benevides de Moraes (Membro externo)
Universidade Federal do Tocantins, UFT

Palmas, 24 de setembro de 2018

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela força e perseverança que sempre me concedeu, para lutar e seguir em frente na busca pelos meus objetivos.

À professora Liliana Pena Naval, minha orientadora, por passar seu conhecimento e experiência, possibilitando o aprendizado não apenas acadêmico, mas para a vida, por ter me apoiado mesmo quando eu mesma achava que não seria possível.

À professora Elisandra Scapin, minha co-orientadora, pelo direcionamento, apoio e contribuição para realização deste trabalho;

À Rachel do Laboratório de química da UFT, que sempre me recebeu com prestatividade e atenção;

Aos colegas do Laboratório de Saneamento Ambiental, pelo companheirismo, amizade e apoio.

Aos colegas e professores do Laboratório de Pesquisa em Química Ambiental e de Biocombustíveis (Lapeq), por me cederem o espaço e os equipamentos necessários à realização dos experimentos, sempre ajudando no que fosse possível.

Aos colegas Danilo e Felipe, Carol e Victor Tagliacollo pelas contribuições do início ao fim desta produção.

À minha família, pela paciência, apoio e compreensão.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

À Universidade Federal do Tocantins e ao Programa de Mestrado em Ciências do Ambiente.

RESUMO

MELO, R. L. (2018). Remoção de glifosato a partir de soluções aquosas utilizando carvão ativado para fins de reúso

Dissertação ao Mestrado Ciências do Ambiente, Universidade Federal do Tocantins.

Um dos principais problemas da prática de reúso de efluentes é a presença de micro contaminantes e seus riscos potenciais, especialmente devido ao fato de que muitos desses compostos não são totalmente removidos pelos processos convencionais de tratamento. Em destaque entre tais contaminantes estão os pesticidas, em especial o glifosato, que por seu uso crescente, com aplicações tanto urbanas quanto rurais, tem sido frequentemente relatado presente em estações de tratamento de esgoto, água e nos diversos compartimentos ambientais. Diante de estudos que levantam a possibilidade desse pesticida ser nocivo à saúde humana e tomando como partida a importância do reúso seguro de efluentes como medida de gestão e manutenção da disponibilidade hídrica, se fazem necessários estudos sobre tratamentos eficientes na remoção desse contaminante como fase terciária em estações de tratamento de esgoto. Nesse contexto, o presente trabalho teve como objetivo subsidiar o tratamento complementar de efluentes que possibilite melhor qualidade para a prática de reúso, minimizando a exposição ambiental e humana a compostos nocivos. Para isso avaliou-se a eficiência da adsorção em carvão ativado pulverizado para remoção de glifosato a partir de soluções aquosas. Foram realizados ensaios de adsorção mantendo a concentração inicial de glifosato a 79,5 mg/L e otimizando as variáveis dosagem de adsorvente (0,1-4g), pH (4-7) e velocidade de agitação (150-250 rpm) para obter a melhor resposta de remoção de glifosato a partir da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com tempo de contato de 2 h (duas horas) e temperatura de 30°C. O adsorvente utilizado é fabricado a partir do endocarpo de coco babaçu (*Attalea ssp*) e pelo processo de ativação física com vapor de água. A partir dos resultados alcançados constatou-se que o processo de adsorção em carvão ativado a partir da otimização experimental foi eficiente na remoção de altas concentrações de glifosato em água (59,7%), o que torna possível o emprego da técnica no tratamento terciário de efluentes gerando água com melhor qualidade para reúso, em termos de concentração e exposição a esse pesticida.

Palavras chave: Tratamento complementar de efluentes; Remoção de pesticidas; Saúde ambiental e humana.

ABSTRACT

MELO, R. L. (2018). **Glyphosate removal from aqueous solutions using activated carbon for reuse purposes.**

Dissertation to the Environmental Sciences Masters, Tocantins Federal University.

One of the main problems in the practice of effluent reuse is the presence of micro-contaminants and their potential risks, especially because many of these compounds are not totally removed by conventional treatment processes. Particularly noteworthy among these contaminants are pesticides, especially glyphosate, which due to its increasing use, with both urban and rural applications, have been frequently reported in sewage treatment plants, in water and in various environmental compartments. In face of studies that raise the possibility of this pesticide being harmful to human health and taking as a starting point the importance of safe reuse of effluents as a measure of management and maintenance of water availability, studies are needed on efficient treatments in the removal of this contaminant as tertiary phase in sewage treatment plants. In this context, the present work aimed to subsidize the complementary treatment of effluents that allows better quality for the practice of reuse, minimizing the environmental and human exposure to harmful compounds. For this, the adsorption efficiency in pulverized activated carbon was evaluated for the removal of glyphosate from aqueous solutions. Adsorption tests were performed maintaining the initial glyphosate concentration at 79.5 mg / L and optimizing the adsorbent (0.1-4g), pH (4-7) and agitation (150-250 rpm) dosage to obtain the best glyphosate removal response from the Response Surface Methodology (RSM) and Rotational Central Compound Design (RCCD), with a contact time of 2 h (two hours) and a temperature of 30 ° C. The adsorbent used is manufactured from the endocarp of babassu coconut (*Attalea ssp*) and by the physical activation process with water vapor. From the results obtained it was observed that the adsorption process in activated carbon from the experimental optimization was efficient in the removal of high concentrations of glyphosate in water (59.7%), which makes possible the use of the technique in tertiary treatment of effluents generating better quality water for reuse in terms of concentration and exposure to this pesticide.

Key Words: Effluent treatment; Pesticides Removal; Environmental and human health.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Rota de aporte do glifosato..... | 18 |
| Figura 2: Diagrama de Análise de Pareto dos efeitos de cada variável no projeto composto central rotacional para eficiência de adsorção de glifosato | 30 |
| Figura 3: Eficiência de Adsorção Preditada × Eficiência de Adsorção Experimental | 30 |
| Figura 4: Superfície de resposta estimada, representando graficamente a relação entre eficiência de adsorção (%), Carvão (X_1) e Agitação (X_2) no tempo de contato de 2 horas a 30°C. | 34 |
| Figura 5: Superfície de resposta estimada, representando graficamente a relação entre eficiência de adsorção (%), Carvão (X_1) e pH (X_3) no tempo de contato de 2 horas a 30°C..... | 35 |
| Figura 6: Superfície de resposta estimada, representando graficamente a relação entre eficiência de adsorção (%), Agitação (X_2) e pH (X_3) no tempo de contato de 2 horas a 30°C..... | 37 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Concentrações de glifosato em amostras ambientais de água e seus respectivos valores máximos permitidos (VMP) para presença em água tratada | 17 |
| Tabela 2: Especificações do carvão ativado em pó fino | 25 |
| Tabela 3: Fator experimental e níveis utilizados no planejamento fatorial | 26 |
| Tabela 4: Otimização experimental (DCCR), eficiência de remoção e capacidade de adsorção alcançadas. | 28 |
| Tabela 5: Extrato do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) obtido para a eficiência de remoção de glifosato..... | 29 |
| Tabela 6: Análise de Variância (ANOVA) para modelo quadrático de superfície de resposta. | 31 |

GLOSSÁRIO

(ABNT) Associação Brasileira de Normas Técnicas.

(ANOVA) Análise de Variância.

(ANVISA) Agência Nacional de Vigilância Sanitária.

(AMPA) Ácido aminometilfosfônico.

(ASTM) American Society for Testing and Materials - Sociedade Americana de Testes e Materiais.

(CETESB) Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo.

(CONAMA) Conselho Nacional de Meio Ambiente.

(DCCR) Delineamento Composto Central Rotacionado.

(FAO) Food and Agriculture Organization of the United Nations - Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura.

(IARC) International Agency for Research on Cancer - Agência Internacional para a Pesquisa do Câncer.

(IBAMA) Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis.

(MSR) Metodologia de Superfície de Resposta.

(NHMRC) National Resource Management Ministerial Council (Conselho Ministerial de Gestão de Recursos Nacionais da Austrália).

(OMS) Organização Mundial de Saúde.

(pH) Potencial hidrogeniônico.

(POA) Processos Oxidativos Avançados.

(rpm) Rotações por minuto.

(USAID) United States Agency for International Development - Agência dos Estados Unidos para o Desenvolvimento Internacional.

(USEPA) United States Environmental Protection Agency - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos.

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | APRESENTAÇÃO | 10 |
| 2 | INTRODUÇÃO GERAL | 11 |
| 3 | REMOÇÃO DE GLIFOSATO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO: UMA MEDIDA PARA MELHORAR A QUALIDADE DA ÁGUA DE REÚSO | 21 |
| 4 | INTRODUÇÃO..... | 22 |
| 5 | METODOLOGIA..... | 24 |
| 5.1 | Glifosato..... | 24 |
| 5.2 | Carvão | 24 |
| 5.3 | Ensaio de Adsorção Utilizando Planejamento Fatorial..... | 25 |
| 5.4 | Condições Experimentais..... | 26 |
| 5.5 | Determinação da concentração de glifosato remanescente..... | 26 |
| 5.6 | Determinação da capacidade de adsorção do carvão ativado | 27 |
| 5.7 | Tratamento Estatístico | 27 |
| 6 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 27 |
| 7 | CONCLUSÃO | 39 |
| 8 | AGRADECIMENTOS | 39 |
| 9 | REFERÊNCIA | 40 |
| | ANEXO I: Resultados para a concentração de glifosato remanescente | 57 |

1 APRESENTAÇÃO

Dentre os diversos meios para otimização do consumo hídrico, o reúso ganha destaque pela possibilidade de se reaproveitar boa parte da água utilizada no dia a dia, desde o ambiente doméstico ao industrial. O efluente municipal é um recurso valioso, devido à concentração de nutrientes e à possibilidade de reúso. Embora quando não tratado apresente impactos negativos ao meio ambiente e à saúde humana, ao receber o tratamento adequado para a remoção de substâncias e compostos nocivos que possam estar presentes, pode ser reutilizado de forma segura para diversas finalidades.

A presença de compostos químicos nos sistemas de tratamento de água e esgoto, bem como nos corpos hídricos, solo e águas subterrâneas tem sido amplamente discutidos (Cabeza et al., 2012; Bunzel et al., 2013; Köck-Schulmeyer et al., 2013; Delmonico et al., 2014; Luo et al., 2014; Markle et al., 2014; Kirschhöfer et al., 2016; Srivastava, 2016; Munz et al., 2017; Münze et al., 2017). Dentre os compostos químicos mais citados estão os pesticidas (Lamprea et al., 2011), que devido ao seu intenso e crescente uso na agricultura e até mesmo em áreas urbanas (Battaglin et al., 2014), são objeto de importantes estudos, que vão desde o comportamento desses compostos até o desenvolvimento de métodos e técnicas capazes de removê-los dos compartimentos ambientais garantindo que sua presença esteja dentro dos limites de segurança.

Para contribuir com os estudos e conhecimentos acerca da qualidade da água de reúso, bem como dos métodos de remoção de pesticidas em água, este trabalho avaliou a eficiência de remoção de herbicida a base de glifosato em soluções aquosas a partir da adsorção em carvão ativado.

Nesta dissertação o tema é discutido e organizado da seguinte forma: uma introdução geral sobre a importância do reúso e características do efluente a ser empregado, a presença de pesticidas neste recurso; o crescente uso de pesticidas a base de glifosato e a presença desse composto em ambientes aquáticos e em estações de tratamento de esgoto e água; os possíveis riscos ao meio ambiente e saúde humana decorrentes da exposição ao glifosato já relatados na literatura; os limites permitidos para concentração de glifosato em corpos hídricos e em água potável; os métodos de remoção de pesticidas e especificamente de glifosato já estudados e que poderiam ser empregados como tratamento terciário em estações de tratamento de efluentes; e os estudos sobre o processo de adsorção de pesticidas em geral e de glifosato empregando carvão ativado, de onde se extraiu que as variáveis dosagem de carvão ativado, velocidade de

agitação, pH e as condições experimentais de temperatura e tempo de contato são as que mais exercem influência sobre esse método.

Posteriormente o trabalho é estruturado em forma de artigo técnico-científico intitulado: Remoção de glifosato a partir de soluções aquosas utilizando carvão ativado pulverizado: uma medida para melhorar a qualidade da água de reúso.

No artigo apresentam-se os resultados obtidos para o estudo realizado sobre a otimização do processo de adsorção empregando-se a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), através do estudo das variáveis dosagem de carvão ativado, velocidade de agitação e pH, além de posterior estimativa de remoção de glifosato em situações reais de contaminação de água.

2 INTRODUÇÃO GERAL

Devido à dificuldade de manejo e disponibilidade hídrica, bem como da importância em se preservar e fazer uso sustentável desse recurso, o reúso de água tem se tornado uma atividade cada vez mais comum. Entretanto, existem cuidados a serem tomados no que se diz respeito à qualidade do efluente a ser reusado, especialmente com relação à concentração de poluentes, os tipos e finalidades do reúso, bem como o destino final desse recurso no meio ambiente (solos ou corpos hídricos) (WHO, 2017).

Alguns países, a exemplo dos Estados Unidos (EPA, 2012), elaboraram suas próprias diretrizes para a prática de reúso e importantes organizações a nível mundial (PESCOD, 1992; WHO, 2006; WHO, 2017), percebendo a crescente adoção desta prática, têm se preocupado em publicar recomendações a fim de tornar a atividade mais segura.

Em 1992 a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura (FAO) publicou um guia para tratamento de águas residuárias e uso na agricultura, apresentando diretrizes sobre o reúso de água na irrigação (PESCOD, 1992). Acompanhando a tendência da atividade no meio agrícola, em 2006 a Organização Mundial de Saúde (OMS) lançou um guia para utilização segura de águas residuárias, apresentando algumas recomendações em relação ao uso de efluentes para fins agrícolas, com destaque para a importância da qualidade biológica desse recurso e seu emprego na irrigação, para diminuir a propagação de organismos patogênicos e conseqüentemente de diferentes doenças (WHO, 2006).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e a Agência dos Estados Unidos para o Desenvolvimento Internacional (USAID) publicaram as Diretrizes para Reutilização de Águas Residuárias com o objetivo de facilitar o desenvolvimento do reúso com

base nas experiências globais (EPA, 2012). Recentemente, no ano de 2017, a agência lançou então um manual para reúso potável como complemento às diretrizes lançadas em 2012, para auxiliar gestores com base nas práticas e abordagens atuais em reúso potável, incluindo a base de conhecimento técnico e de políticas existentes nos Estados Unidos (EPA, 2017). Em 2017 a OMS lançou um guia para produção segura de água potável, cujo objetivo é instruir a aplicação de sistemas de gestão apropriados à produção de água potável segura a partir de águas residuárias municipais (WHO, 2017).

O Brasil ainda não dispõe de normatização técnica específica para todos os sistemas de reúso da água. A primeira regulamentação brasileira que apresentou parâmetros para reúso de água foi a norma técnica NBR 13.969 de 1997 (ABNT, 1997), que trata o reúso como uma alternativa para a destinação de esgotos de origem doméstica ou com características similares e definindo classes de água de reúso e seus respectivos padrões de qualidade. Porém essa norma limita-se a fins que exigem qualidade de água não potável, mas sanitariamente segura, como irrigação de jardins, lavagem de pisos e de veículos, descarga de vasos sanitários, manutenção paisagística de lagos e canais com água e irrigação de campos agrícolas e pastagens.

Em geral no país são adotados padrões referenciais internacionais ou orientações técnicas produzidas por instituições privadas, a exemplo da Instrução Técnica N° 31, criada pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), que determina critérios mínimos e procedimentos internos para regularizar a prática do reúso (CETESB, 2006), e da Lei n° 16.174 do município de São Paulo, que estabelece regras e medidas para fomento ao reúso de água para aplicações não potáveis, oriundas do polimento do efluente final do tratamento de esgoto, de recuperação de água de chuva, da drenagem de recintos subterrâneos e de rebaixamento de lençol freático (SÃO PAULO, 2015).

Existem diferentes campos possíveis de aplicação de reúso, portanto, diferentes categorias de qualidade da água são requeridas com destinações e exigências para disposições finais específicas. Como forma de suprir essas diversas demandas, o reúso da água não considera somente o reúso direto, como os abastecimentos urbano, agrícola, industrial, recreativo e ambiental (Rodriguez-Mozaz et al., 2015; Stanford et al., 2016) ou recarga de aquíferos de maneira intencional e planejada (Ma et al., 2015), mas também engloba o reúso indireto, por meio da diluição dos despejos nos corpos d'água que serão utilizados posteriormente como fonte para abastecimento (RONA et al., 2017).

O efluente quando bem tratado e reciclado, é uma valiosa alternativa como fonte hídrica, permitindo a gestão e manutenção da água de acordo com as exigências de uso e suas prioridades. Ainda assim, é comum a presença de compostos químicos sintéticos em efluentes,

em especial poluentes persistentes, como pesticidas e contaminantes industriais (denominados compostos orgânicos vestigiais) (ANUMOL et al. 2016).

Os pesticidas são citados entre os principais fatores envolvidos na contaminação do ambiente (MOSTAFALOU; ABDOLLAHI, 2013; GILL et al., 2014; CHAU et al., 2015; LU et al., 2015; MALHAT et al., 2015; HOWARD et al., 2017; CANTER et al., 2018). Tais substâncias têm aplicações, rurais, urbanas e industriais diversas, portanto sua produção e uso são crescentes (Torstensson et al., 2005; Botta et al., 2009; Rodriguez-Mozaz et al., 2015) embora nem sempre sejam passíveis de remoção em estações de tratamento quando empregados apenas tratamentos convencionais (Jelic et al., 2011; Luo et al., 2014; Bonvin et al., 2016; Münze et al., 2017), que tem como objetivo principal a remoção de sólidos, matéria orgânica e nutrientes.

Em geral as estações de tratamento de efluentes não são adequadas para a remoção de micropoluentes, reflexo das limitações políticas e legais do país, que não preveem o monitoramento nem a remoção desses compostos das estações de tratamento de efluentes ou de água para abastecimento humano (PINHO et al., 2018). Outro fator é a necessidade e os custos para a aquisição de equipamentos de amostragem e análise que sejam altamente eficientes na detecção desses compostos, muitas vezes presentes em concentrações muito baixas, na ordem de $\mu\text{g/L}$ e ng/L (GAVRILESCU et al., 2015).

Quando não removidas no sistema de tratamento de efluentes e descartadas no meio aquático, a depender de sua composição química e das características do corpo receptor, muitas dessas substâncias podem chegar à estações de tratamento de água, tornando-se assim um problema para o sistema de tratamento ou até mesmo encontrando-se presente na água de distribuição para a população (Delmonico et al., 2014), fazendo-se necessário o emprego de técnicas que sejam capazes de remover esses contaminantes durante o tratamento.

Foram identificados pelo menos 14 pesticidas diferentes em estações de tratamento de esgoto da Espanha (Köck-Schulmeyer et al., 2013), com níveis totais na maioria dos casos, inferiores a $1 \mu\text{g/L}$, entretanto a remoção de tais compostos foi frequentemente fraca.

O impacto dos pesticidas dentro do ambiente aquático é influenciado pela solubilidade em água e capacidade de absorção dentro de um organismo (DELLAMATRICE et al., 2014). Pesticidas em água natural, ainda que dentro do intervalo de concentração aceitável, podem representar efeitos nocivos, por representar risco ecotoxicológico para os organismos aquáticos, especialmente algas e macro-invertebrados (KOCK-SCHULMEYER et al., 2013).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2013), o Brasil utiliza 19% do total de pesticidas produzidos mundialmente, o que o coloca em primeiro lugar, quando

se avalia o consumo de tais químicos. Somado a isso, herbicidas a base de glifosato têm sido relatados em primeiro lugar dentre os pesticidas mais utilizados no mundo (Garthwaite et al., 2013; EPA, 2011; Steinmann et al., 2012; Nedelkoska et al., 2004; Benbrook, 2016; IBAMA, 2016), com aplicações ao nível da agricultura, silvicultura, usos urbanos e domésticos (GUYTON et al., 2015).

O glifosato está presente em herbicidas de amplo espectro utilizados de forma não seletiva na agricultura mundial para controle de ervas daninhas e plantas herbáceas em áreas agrícolas, silvícolas e urbanas (APARICIO et al., 2013). Ao contrário de muitos outros pesticidas, é altamente solúvel em água e sua lixiviação pode conduzir à contaminação das massas de água, sendo uma preocupação crescente (PERNAK et al., 2014; BENBROOK, 2016).

O livre e crescente uso do glifosato há mais de 20 anos se deu devido ao fato de que testes iniciais de toxicidade realizados pela indústria desse composto afirmavam que seus efeitos colaterais a organismos não alvo seriam mínimos, já que atua inibindo a enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-Fosfato Sintase (EPSPS), responsável pela biossíntese de compostos aromáticos em plantas e alguns microrganismos, interferindo na biossíntese de aminoácidos essenciais à existência desses seres (ROBERTS et al., 1998; HERRMANN et al., 1999). Esses dados levaram as autoridades reguladoras em todo o mundo a estabelecerem limites de exposição altamente aceitáveis. Para acomodar mudanças nos padrões de uso de herbicidas associados com culturas geneticamente modificadas, tolerantes ao glifosato, os reguladores aumentaram drasticamente os níveis de tolerância no milho, oleaginosas (soja e canola), colheitas de alfafa e rações animais relacionadas (MYERS et al., 2016).

No entanto, nos últimos anos, aumentaram as preocupações sobre os potenciais efeitos deletérios à saúde humana em decorrência do uso em larga escala de pesticidas a base de glifosato. Em 2015, a Organização Mundial da Saúde reclassificou o glifosato como provavelmente carcinogênico para humanos (IARC, 2015). Uma visão geral detalhada é dada na literatura científica sobre o comportamento do glifosato e seu principal metabólito ácido aminometilfosfônico (AMPA) no solo e água, sua toxicidade para macro e microorganismos, seus efeitos em composições microbianas e potenciais efeitos deletérios à saúde vegetal, animal e humana (DUKE; POWLES, 2008; GAMMON, 2009; PORTIER, 2017; VAN BRUGGEN et al., 2018).

Embora estudos mencionem que os efeitos tóxicos agudos do glifosato e do AMPA em mamíferos sejam baixos (Richard et al., 2005; Gress et al., 2015; Ford et al., 2017), pesquisas com animais levantam a possibilidade de efeitos na saúde associados a doses crônicas ultra-

baixas relacionadas ao acúmulo desses compostos no ambiente (MESNAGE et al., 2017; ALTAMIRANO et al., 2018; SENEFF et al., 2018).

Além dos possíveis efeitos crônicos diretos do glifosato sobre a saúde em uma variedade de animais aquáticos, terrestres e em humanos, foram relatadas mudanças nas comunidades microbianas do solo, de plantas, da água, e do trato intestinal de animais, bem como a associação com organismos patogênicos específicos de plantas e animais devido ao seu potencial em afetar os mecanismos de resistência nos microorganismos (ACKERMANN et al., 2015; HOFFMAN et al., 2015; PARKER et al., 2015; NEWMAN et al., 2016; NGUYEN et al., 2016; SAMSEL et al., 2016; MUTURI et al., 2017; AITBALI et al., 2018; HAMMERSCHMIDT et al., 2018; DENNIS et al., 2018).

Dessa forma a introdução de culturas resistentes somada à intensificação do uso de glifosato, tem ocasionado a emergência de ervas daninhas e microorganismos resistentes, promovendo inclusive o aumento da resistência a antibióticos devido à transferência de bactérias resistentes a antibióticos do solo para plantas, animais e humanos através da cadeia alimentar (GREEN et al., 2014; YU et al., 2015; ZHANG et al., 2016; GILL et al., 2017; KREMER et al., 2017; SCHÜTTE et al., 2017; BRUGGEN et al., 2018). Os subconjuntos dos microbiomas no solo são transferidos para plantas, produtos vegetais frescos, tratos intestinais humanos e animais que em forma de excrementos retornam ao solo e água (BERG et al., 2014).

A resistência ao glifosato está relacionada à consequente resistência de microorganismos a antibióticos, mostrando que é possível que a pressão de seleção pela resistência ao glifosato em bactérias, somada às mudanças na composição do microbioma teriam influência no aumento da resistência a antibióticos para agentes antimicrobianos clinicamente importantes, pois muitos biocidas são conhecidos por induzirem um fenótipo adaptativo de resistência a múltiplos antibióticos (KURENBACH et al., 2015; HEINEMANN et al., 2015; CHEKAN et al., 2016; KURENBACH et al., 2018).

Aparicio et al., (2013) mostraram que glifosato e AMPA (ácido aminometilfosfônico), podem ser encontrados em ambientes nos quais o glifosato nunca foi usado devido ao escoamento superficial, que transporta essas substâncias das zonas onde foram aplicadas para cursos de água superficial, onde o glifosato também pode ser dessorvido, biodegradado e acumulado no sedimento inferior. O que torna alarmante a exposição a esse contaminante, tendo em vista a detecção de glifosato, ainda que em baixas concentrações, na urina de humanos e animais de criação (KRÜGER et al., 2014; NIEMANN et al., 2015; MCGUIRE et al., 2016; RULFF et al., 2016; RENDÓN-VON OSTEN et al., 2017; KARBERG et al., 2018).

Os produtos formulados a base de glifosato são frequentemente mais tóxicos do que o próprio composto isolado, o que faz surgir questionamentos a respeito dos efeitos crônicos dessas composições em doenças humanas e animais, em particular várias formas de câncer e doenças de desordem mentais (FORTES et al., 2016; MESNAGE et al., 2013; SWANSON et al., 2014; ZHANG et al., 2016; MARTINEZ et al., 2018).

Ainda que diante de diversos estudos acerca do comportamento do glifosato de seus efeitos deletérios ao meio ambiente e à saúde humana (Duke; Powles, 2008; Gammon, 2009; Swanson et al., 2014; Landrigan et al., 2015; Portier, 2017; Ward et al., 2017; Davoren et al., 2018), pouco se produziu até hoje em termos de monitoramento, controle e principalmente de métodos eficientes para remoção desse composto dos compartimentos ambientais.

Embora a Organização mundial de Saúde preveja limite de 900 µg/L (WHO, 2011) como valor de referência específico a nível internacional para esse herbicida em água para consumo humano, alguns países estipulam valores máximos distintos, como os Estados Unidos (EPA, 2016), que permitem concentração máxima de 700µg/L em água potável e subterrânea, o Canadá, que limita um valor de 280µg/L (CANADA, 1995), a Austrália que exige concentrações inferiores a 1000 µg / L (NHMRC, 2011), sendo que o controle se dá de forma mais restritiva na União Européia, que limita a uma concentração de 0,1 µg/L a presença de qualquer pesticida em água potável, com montante permitido de até 0,5 µg/L (EU, 1998).

No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) em sua resolução n° 357/2005 (BRASIL, 2005), que dispõe sobre a classificação dos corpos de água, estabelece para águas doces classe 1 e 2 o limite máximo de glifosato de 65 µg/L, e para águas doces classe 3 limite máximo de 280 µg/L. Outra resolução do CONAMA, a n° 396/2008 (BRASIL, 2008) que dispõe sobre a classificação para o enquadramento das águas subterrâneas, estabelece limite máximo de glifosato+AMPA em água para consumo humano de 500 µg/L. A portaria do Ministério da Saúde n° 2914 de 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011), que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e padrão de potabilidade, também estabelece limite máximo de glifosato+AMPA de 500 µg/L.

A presença de glifosato em amostras ambientais, como água superficial, subterrânea, pluvial, e efluentes com concentrações variando entre 0,02 e 427 µg/L, foi relatada (Tabela 1). Foi verificada ainda a presença de glifosato em sedimentos, vegetação e solo (BATTAGLIN et al., 2014; RUIZ-TOLEDO et al., 2014; PÉREZ et al., 2017; MAREK et al., 2013; RONCO et al., 2016; SILVA et al., 2017).

Tabela 1: Concentrações de glifosato em amostras ambientais de água e seus respectivos valores máximos permitidos (VMP) para presença em água tratada

| Compartimento Ambiental | VMP Água Tratada (µg/L) | Valor detectado (µg/L) | Local | Referência |
|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------|--------------------------------------|
| Água pluvial | 0,1 | 71 | França | Lamprea et al., (2011) |
| Água pluvial | 700 | 427 | EUA | Battaglin et al., (2014) |
| Água pluvial | 0,1 | 8,99 | Reino Unido | Ramwell et al., (2014) |
| Água pluvial | 0,1 | 6,1 | Bélgica | Tang et al., (2015) |
| Precipitação | 700 | 2,5 | EUA | Battaglin et al., (2014) |
| Efluente | 0,1 | 49 | França | Lamprea et al., (2011) |
| Água superficial | NA | 7,6 | Argentina | Aparicio et al., (2012) |
| Água superficial | 0,1 | 0,1 | França | Coupe et al., (2012) |
| Água superficial | 700 | 0,02 | EUA | Coupe et al., (2012) |
| Água superficial | 700 | 3,04 | EUA | Marek et al., (2013) |
| Água superficial | 0,1 | 0,76 | Hungria | Mörtl et al., (2013) |
| Água superficial | 700 | 3,08*-301** | EUA | Battaglin et al., (2014) |
| Água superficial | NA | 36,7 | México | Ruiz-Toledo et al., (2014) |
| Água superficial | 0,1 | 1,69 | Europa | Skeff et al., (2015) |
| Água superficial | 280 | 0,0418 | Canadá | Struger et al., (2015) |
| Água superficial | NA | 0,6 | Argentina | Ronco et al., (2016) |
| Água superficial | 0,1 | 0,373 | Europa | Das et al., (2017) |
| Água superficial | 700 | 27,8 | EUA | Mahler et al., (2017) |
| Água superficial | NA | 2,09 | Argentina | Pérez et al., (2017) |
| Água superficial | 0,1 | 2,1 | Suíça | Poiger et al., (2017) |
| Água superficial | NA | 125 | Argentina | Bonanse et al., (2018) |
| Água subterrânea | 0,1 | 2,5 | Espanha | Sanchís et al., (2012) |
| Água subterrânea | 700 | 2,03 | EUA | Battaglin et al., (2014) |
| Água subterrânea | NA | 18,43 | México | Ruiz-Toledo et al., (2014) |
| Água subterrânea | NA | 1 | Sri Lanka | Jayasumana et al., (2015) |
| Água subterrânea | 280 | 0,663 | Canadá | Van Stempvoort et al., (2015) |
| Água subterrânea | NA | 1,42 | México | Rendón-von Osten; Dzul-Caamal (2017) |
| Água potável engarrafada | NA | 0,65 | México | Rendón-von Osten; Dzul-Caamal (2017) |
| Água tratada | 500*** | 3,3 | Brasil | Delmonico et al., (2014) |

*rios; **lagos; ***glifosato+AMPA; NA = Não Aplicável

Nos Estados Unidos, Coupe et al., (2012) estimaram que aproximadamente 1% da quantidade de glifosato aplicada emerge como contaminação em águas superficiais, enquanto os resultados de Scribner et al., (2007) relataram níveis e frequência de contaminação substancialmente maiores nas águas superficiais do que em águas subterrâneas: o glifosato foi detectado em 9,7% e 5,8% de todas as águas superficiais e subterrâneas analisadas e as concentrações máximas detectadas foram 9,6 e 0,67 µg/L, respectivamente.

Em água superficial, na Argentina, sedimentos e matéria particulada suspensa observou-se que apenas 3% do total de glifosato detectado estava presente em água, sendo a maioria depositada no sedimento, com concentrações até 20 vezes maiores (BONANSEA et al. 2018). Na França, Budzinski et al., (2017) verificaram que o metabolito do glifosato, AMPA, estava entre os compostos encontrados com maior concentração em efluente de estação de tratamento de esgoto (1-10 µg/L) e Botta et al., (2009) constataram que grande parte do glifosato que contaminava a água superficial passava por esgotos pluviais e/ou tratamento de águas residuárias, evidenciando a ineficiência dos tratamentos convencionais em remover esse composto.

Na Espanha, estudos demonstraram que as cargas de pesticidas urbanos podem ser encontradas na água, na mesma faixa que as mais utilizadas na agricultura (RODRIGUEZ-MOZAZ et al., 2015). Barakat et al., (2017) detectaram a presença de pesticidas em lodo de esgoto em uma estação de tratamento no Egito. Botta et al., (2009) mostraram que a contaminação da bacia de Orge, na França, era de origem urbana, sendo as estradas e ferrovias as principais fontes de glifosato no estudo. Torstensson et al., (2005) identificaram que a manutenção ferroviária era uma fonte importante de contaminação por glifosato na Suécia, pois os resíduos do herbicida foram encontrados na drenagem ferroviária e nas águas subterrâneas das proximidades.

A partir dos estudos de investigação sobre o uso e presença do glifosato nos diversos ambientes, obtem-se o extrato para a rota de aporte do glifosato, ilustrada na Figura 1.

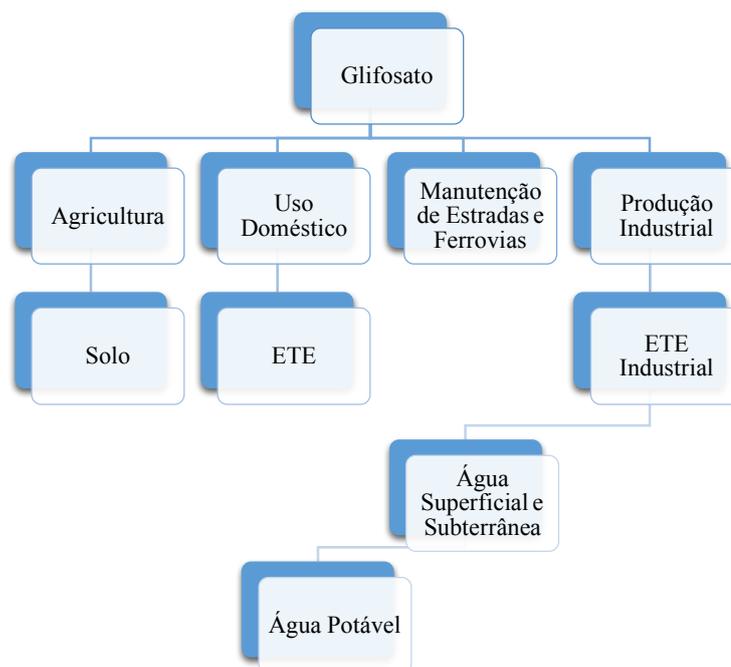


Figura 1: Rota de aporte do glifosato.

A recorrente constatação de pesticidas em amostras ambientais, estações de tratamento de efluentes e água, bem como o potencial desses compostos em afetar tanto o meio ambiente, quanto a saúde humana, torna necessária sua identificação, caracterização e monitoramento, a fim de definir técnicas de remoção eficientes e de baixo custo para serem implantadas nos sistemas de tratamento de efluentes, minimizando a presença desses contaminantes e evitando sua disposição descontrolada nos diversos compartimentos ambientais.

Diferentes tecnologias podem ser usadas nos sistemas de tratamento de efluentes a fim de se obter melhor qualidade antes do reúso, exemplos são filtração em membranas, incluindo osmose reversa e nanofiltração (Rodriguez-Mozaz et al., 2015), fotocatalise (Borges et al., 2016), processos oxidativos avançados (POA) (Ribeiro et al., 2015) e adsorção de carvão ativado (Mailler et al., 2016), sendo estes dois últimos considerados os melhores na remoção de contaminantes emergentes, mas em decorrência da possível formação de intermediários de oxidação tóxicos nos POA, esse método requer maior cuidado operacional (GRASSI et al., 2012).

Além de ser de fácil operação e baixo custo, a adsorção em carvão ativado tem demonstrado boa eficiência e eficácia na remoção de contaminantes emergentes em água (Njoku et al., 2014; NGO et al., 2015; Rojas et al., 2015; Zhou et al., 2015) sendo capaz de remover poluentes orgânicos solúveis e insolúveis sem a geração de subprodutos perigosos e conta com a possibilidade de recuperação tanto do adsorvente quanto do adsorvato por meio de processos de dessorção (HAN et al., 2014; ABROMAITIS et al., 2016; KOŁODYŃSKA et al., 2017).

Outra vantagem dessa técnica é a possibilidade de recirculação do carvão em pó, que envolve um princípio de contracorrente que recicla o carvão parcialmente carregado a partir do primeiro estágio de adsorção e o mistura com água influente mais concentrada (MEINEL et al., 2016). O reúso em vários estágios do carvão ativado em pó é frequentemente aplicado na prática para uma exploração mais eficiente da sua capacidade em remover micropoluentes orgânicos (ZIETZSCHMANN et al., 2015).

A eficiência de adsorção de micropoluentes utilizando carvão ativado depende das propriedades físicas e químicas do composto a ser removido, principalmente quanto à solubilidade em água e ao coeficiente de partição da água. O carvão ativado é constituído de materiais carbonáceos microcristalinos de elevada área superficial específica e atividade química, e pode ser facilmente preparado com materiais de baixo custo como casca de coco, carvão mineral (antracito, betuminoso e lignito), madeiras (de alta e baixa densidade), turfa, resíduos de petróleo, ossos de animais e resíduos agroindustriais (ABIOYE et al., 2015).

Nos últimos anos, tem se empregado resíduos agrícolas para sintetizar carvão ativado, pelo alto teor de carbono, pelos baixos níveis de compostos inorgânicos, pela resistência mecânica considerável, e pelo baixo teor de cinzas e custo barato (Zhou et al., 2015), o que além de diminuir os custos dos processos de tratamento ainda promove uma destinação adequada aos resíduos.

A remoção de pesticidas a partir do emprego de adsorventes provenientes de diferentes biomassas tem sido estudada (Ahmed et al., 2012; Chaparadza et al., 2012; Chen et al., 2012; Njoku et al., 2013; Chang et al., 2014; Kumar et al., 2014; Njoku et al., 2014; Liu et al., 2015; Njoku et al., 2015; Mandal et al., 2017), identificando que algumas matérias primas são capazes de gerar carvões ativados com características e propriedades favoráveis a eficiência de adsorção. Esses adsorventes mesmo quando utilizados em baixas dosagens foram capazes de remover e diminuir significativamente a concentração inicial dos pesticidas estudados.

Estudos de adsorção de glifosato em carvão ativado também foram realizados empregando diferentes biomassas (Salman et al., 2012; Itodo et al., 2014; Cederlund et al., 2016; Herath et al., 2016; Mayakaduwa et al., 2016; Berg et al., 2017; Salman et al., 2017; Jiang et al., 2018), observando a forte dependência do processo à condição de pH da solução. No entanto esses estudos se restringiram ao desempenho dos carvões empregados a partir de baixas concentrações de glifosato, sendo relevante também o estudo da eficiência de remoção para altas concentrações do contaminante, além da influência de outros fatores experimentais.

O destino de muitos poluentes no tratamento com carvões ativados pode ser explicado pelas propriedades físico-químicas, sendo que compostos carregados positivamente tendem a ser bem removidos, independentemente das outras propriedades (DE RIDDER et al., 2011; MARGOT et al., 2013). Logo, a sorção de compostos negativamente carregados presentes em águas residuárias, pela superfície do carvão ativado pode mudar (se inicialmente neutra ou positiva) ou aumentar (se já negativa) a carga, resultando globalmente em uma superfície carregada negativamente (MARGOT et al. 2013, YU et al., 2012). Neste caso a superfície do carvão tem cargas negativas que induzem forte atração eletrostática de compostos positivos.

A pHs ácidos ($\text{pH} < 5$) o grupo fosfato do glifosato tende a ser facilmente protonado, sendo capaz de atuar como um forte eletrófilo, pois este tem alta tendência a atacar tanto as posições orto ou para de derivados fenólicos aromáticos, presentes na superfície do carvão ativado, levando o mecanismo de adsorção química através de forte ligação química, entre a molécula de glifosato e a superfície do carvão (HERAH et al., 2016).

Pelo potencial de contaminação ao meio ambiente e saúde humana é necessário garantir a remoção e/ou a minimização de pesticidas no efluente tratado, bem como a disposição nos

compartimentos ambientais. Empregando-se apenas os métodos convencionais de tratamento, a remoção desses compostos não é eficiente, sendo indispensável a integração de tratamentos complementares.

Com o objetivo de subsidiar o tratamento complementar de efluentes, obtendo melhor qualidade para a prática de reúso e minimizando a exposição ambiental e humana aos pesticidas, o presente estudo avaliou a eficiência da adsorção em carvão ativado pulverizado para remoção de glifosato a partir de soluções aquosas.

3 REMOÇÃO DE GLIFOSATO A PARTIR DE SOLUÇÕES AQUOSAS UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO PULVERIZADO: UMA MEDIDA PARA MELHORAR A QUALIDADE DA ÁGUA DE REÚSO

Rayssa Lima de Melo¹, Liliana Pena Naval², Elisandra Escapin³.

RESUMO

O presente estudo objetivou determinar a remoção de glifosato de soluções aquosas a partir da adsorção com carvão ativado pulverizado, considerando a possibilidade de inclusão desse método como tratamento para efluentes a serem adotados para reúso. O adsorvente utilizado foi produzido a partir do endocarpo de coco babaçu (*Attalea ssp*), pelo processo de ativação física com vapor de água. Os ensaios de adsorção foram realizados mantendo-se a concentração inicial do pesticida a 79,5 mg/L, otimizando as variáveis dosagem de adsorvente (0,1-4g), pH (4-7) e velocidade de agitação (150-250 rpm) para se obter a melhor resposta de remoção de glifosato, a partir da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) e Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), com tempo de contato de 2 h (duas horas) e temperatura de 30°C. Os resultados obtidos a partir da otimização experimental mostraram que todas as variáveis foram significativas para o processo, ambas com nível de confiança de 95%, atingindo a eficiência de remoção de aproximadamente 60% de glifosato, para uma dosagem de adsorvente de 3,2 g, pH 4,6 e velocidade de agitação 170 rpm. O carvão ativado estudado pode ser usado como um adsorvente eficiente na remoção de glifosato de soluções aquosas, ainda que em altas concentrações do pesticida, se mostrando uma alternativa de tratamento com capacidade para se obter água de reúso com qualidade em termos de presença de glifosato.

Palavras chave: Tratamento complementar de efluentes; Remoção de pesticidas; Saúde

ambiental e humana.

ABSTRACT

The present study aimed to determine the removal of glyphosate from aqueous solutions by adsorption with pulverized activated carbon, considering the possibility of including this method as treatment for reuse effluents. The adsorbent used was produced from the babassu coconut endocarp (*Attalea ssp*), by the physical activation process with water vapor. The adsorption tests were performed maintaining the initial concentration of the pesticide at 79.5 mg / L, optimizing the adsorbent dosage (0.1-4g), pH (4-7) and agitation speed (150-250 rpm) to obtain the best glyphosate removal response, from the Response Surface Methodology (RSM) and Rotational Central Compound Design (RCCD), with a contact time of 2 h (two hours) and a temperature of 30 ° C. The results obtained from the experimental optimization showed that all the variables were significant for the process, both with a confidence level of 95%, reaching the efficiency of removal of approximately 60% of glyphosate, for a dosage of adsorbent of 3.2 g, pH 4.6 and stirring speed 170 rpm. The activated charcoal studied can be used as an efficient adsorbent in the removal of glyphosate from aqueous solutions, even at high concentrations of the pesticide, showing a treatment alternative with the ability to obtain reusable water with quality in terms of the presence of glyphosate.

Key Words: Effluent treatment; Pesticides Removal; Environmental and human health.

4 INTRODUÇÃO

Paralelamente à tendência de utilizar efluentes tratados como forma de manejo e uso sustentável da água, há a necessidade de garantir a segurança humana e ambiental, devido à presença de poluentes (WHO, 2017), em especial em relação àqueles que são persistentes, como pesticidas e contaminantes industriais (ANUMOL et al. 2016).

Destacam-se que os herbicidas a base de glifosato, situados em primeiro lugar dentre os pesticidas mais utilizados no mundo (Nedelkoska et al., 2004; Garthwaite et al., 2010; EPA, 2011; Steinmann et al., 2012; Benbrook, 2016; IBAMA, 2016) e que em razão das aplicações diversas, na agricultura, na silvicultura, em usos urbanos e domésticos (Guyton et al., 2015), tornaram a presença desse composto químico amplamente relatada em amostras ambientais, como água superficial, subterrânea, pluvial, efluentes, sedimentos, vegetação, solo (Coupe et

al. 2012; Tzaskos et al., 2012; Marek et al., 2013; Battaglin et al., 2014; Ruiz-Toledo et al., 2014; Ronco et al., 2016; Pérez et al. 2017; Silva et al., 2017) e até mesmo em água para consumo humano (DELMONICO et al., 2014).

O glifosato é um ingrediente ativo presente em mais de 750 herbicidas de amplo espectro (Guyton et al., 2015), em especial o Roundup (EC, 2007; EPA, 2012). Estudos sobre o glifosato e suas respectivas formulações comerciais revelam sua relação de causa com inúmeros distúrbios morfológicos, fisiológicos e bioquímicos nas células e organismos de animais, incluindo mamíferos (VAN BRUGGEN et al., 2018).

Embora a Organização mundial de Saúde preveja limite de 900 µg/L (WHO, 2011) como valor de referência específico a nível internacional para esse herbicida em água para consumo humano, alguns países estipulam valores máximos distintos, como os Estados Unidos (EPA, 2016), que permitem concentração máxima de 700µg/L em água potável e subterrânea, o Canadá, que limita um valor de 280µg/L (CANADA, 1995), a Austrália que exige concentrações inferiores a 1000 µg / L (NHMRC, 2011), sendo que o controle se dá de forma mais restritiva na União Européia, que limita a uma concentração de 0,1 µg/L a presença de qualquer pesticida em água potável, com montante permitido de até 0,5 µg/L (EU, 1998).

No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) em sua resolução nº 357/2005 (BRASIL, 2005), que dispõe sobre a classificação dos corpos de água, estabelece para águas doces classe 1 e 2 o limite máximo de glifosato de 65 µg/L, e para águas doces classe 3 limite máximo de 280 µg/L. Outra resolução do CONAMA, a nº 396/2008 (BRASIL, 2008) que dispõe sobre a classificação para o enquadramento das águas subterrâneas, estabelece limite máximo de glifosato+AMPA em água para consumo humano de 500 µg/L. A portaria do Ministério da Saúde nº 2914 de 12 de dezembro de 2011 (BRASIL, 2011), que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e padrão de potabilidade, também estabelece limite máximo de glifosato+AMPA de 500 µg/L.

Em relação à remoção do glifosato de soluções aquosas, foram investigados processos como oxidação avançada (Lan et al., 2016) fotoluminescência (Sarkar et al., 2017), fotocatalise (Zhang et al., 2012), nanofiltração (Yuan et al., 2017) eletrocoagulação (Danial et al., 2017), sorção e adsorção em superfícies variadas como sílica (Rivoira et al., 2016; Fiorilli et al., 2017), membranas de biopolímero (Carneiro et al., 2015) e carvões (Mayakaduwa et al., 2016; Jiang et al., 2018; Hu et al., 2011), tendo a adsorção se mostrado um dos mais acessíveis e ambientalmente favoráveis métodos devido às vantagens da alta eficiência de separação, economia e ausência de poluição secundária (ZHOU et al., 2014).

O carvão ativado oferece vantagens de aplicação para tratamentos em larga escala, bem como resultados favoráveis quanto à remoção de diversos contaminantes em água, a depender das propriedades físicas e químicas do composto a ser removido, da biomassa utilizada e da variação das condições experimentais, tais como pH, temperatura, velocidade de agitação, tempo de contato, concentração inicial do adsorvato, dosagem de adsorvente (GUAN et al., 2013; ROJAS et al., 2015; SALMAN et al., 2017).

Considerando a possibilidade do emprego do carvão ativado para remoção de glifosato, por se tratar de um material cuja matéria prima é de fácil obtenção, produção e manipulação, o objetivo deste estudo foi avaliar a eficiência do carvão ativado pulverizado para remoção de glifosato a partir de soluções aquosas, a fim de se obter melhores condições de qualidade para o reúso de água no que diz respeito à concentração desse contaminante, minimizando a exposição ambiental e humana.

5 METODOLOGIA

No estudo de remoção de glifosato foram realizados ensaios de adsorção de acordo com a norma ASTM 3860 – 98 (ASTM, 2003) para determinação da capacidade adsorptiva do carvão ativado pela técnica isotérmica em fase aquosa, que estipula faixas de dosagem do adsorvente de acordo com a concentração inicial de adsorvato que se deseja remover, sendo que para o estudo em questão foi utilizada a concentração de 79,5 mg/L de glifosato e dosagens de carvão ativado variando entre 0,1 e 4 g.

5.1 Glifosato

Para preparo da solução estoque de glifosato (*N*-(fosfonometil)-glicina) a 79,5 mg/L, conforme preconizado pela metodologia de ensaios de adsorção (ASTM, 2003), foi utilizado o herbicida de nome comercial Roundup Original DI, fabricado pela Monsanto do Brasil Ltda, concentração Sal de Di-amônio de Glifosato 445 g/L (370 g/L equivalente ácido).

5.2 Carvão

Para os ensaios de adsorção foi utilizado o Biocarbon PVU Tobasa, carvão ativado pulverizado, fabricado pela Tobasa Bioindustrial de Babaçu S.A a partir do endocarpo de coco

babaçu (*Attalea ssp*), através do processo de ativação física com vapor de água e alta temperatura em sistema contínuo e controlado.

Tabela 2: Especificações do carvão ativado em pó fino

| | |
|---|------------------|
| Número de Iodo ¹ | min. 800/g |
| Densidade Aparente ² | 0,3 a 0,45 g/cm |
| Dureza ³ (ASTM D 3802-79) | min. 90% |
| Resistência à Abrasão | min. 85% |
| Teor de Umidade ⁴ | máx. 12% |
| pH | 8 a 10 (natural) |
| <u>Granulometria passante na malha 325 mesh</u> | <u>min. 80%</u> |

Fonte: Tobasa Bioindustrial de Babaçu S.A

1- Número de Iodo: miligramas de iodo de uma solução aquosa, adsorvidas por uma grama de carvão ativado, sob condições específicas determinadas pelo método/ índice de porosidade relativo a pequenos poros; **2 - Densidade Aparente:** relação de massa por unidade de volume do carvão ativado, incluindo o seu volume de poros e espaços interpartículas. **3 - Dureza:** resistência mecânica à decomposição das partículas; **4 - Teor de umidade:** resultado da redução do peso quando a substância é aquecida, sob condições específicas.

5.3 Ensaios de Adsorção Utilizando Planejamento Fatorial

O processo de adsorção foi submetido à variação das condições experimentais (dosagem de carvão ativado, velocidade de agitação e pH) de acordo com a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) (Montgomery; Calado, 2003; Haaland, 1989) e um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), por meio do software Protimiza Experimental Design. Esse delineamento permite otimizar o experimento pela redução no número de ensaios e, por meio da função superfície de resposta, mostra como as variáveis influenciaram na resposta.

Foi realizado então o DCCR consistindo de três variáveis independentes e cinco níveis, que incluiu oito pontos fatoriais ($2^n = 8$), seis pontos axiais ($2n = 6$) e três pontos centrais ($c = 3$). As variáveis escolhidas neste estudo foram dosagem de carvão ativado (X_1), velocidade de agitação (X_2) e pH (X_3). O intervalo e os níveis das três variáveis investigadas neste estudo estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3: Fator experimental e níveis utilizados no planejamento fatorial

| Variáveis Independentes | Fatores | Níveis Codificados | | | | |
|-------------------------|---------|--------------------|-----|------|-----|-------|
| | | -1,68 | -1 | 0 | +1 | +1,68 |
| Carvão Ativado (g) | X1 | 0,1 | 0,9 | 2,05 | 4 | 3,2 |
| Agitação (rpm) | X2 | 150 | 4,6 | 200 | 250 | 6,4 |
| pH | X3 | 4 | 170 | 5,5 | 7 | 230 |

O valor de α (alfa) foi fixado em 5. Todas as variáveis a nível zero se constituem nos pontos centrais, enquanto a combinação de variáveis que constituem um nível mais baixo (-1,68), ou o nível mais alto (+1,68) constituem os pontos axiais.

5.4 Condições Experimentais

Para os ensaios de adsorção foi adotado tempo de contato de 2 horas, conforme preconizado pela norma ASTM 3860 – 98 (ASTM, 2003). Os valores de pH, temperatura e a velocidade de agitação estudados foram definidos a partir dos estudos sobre adsorção de glifosato disponíveis na literatura (Chang et al., 2014; Herath et al., 2016; Hall et al., 2018; Salman; Kadhim, 2017), adotando-se uma faixa de pH entre 4 e 7, temperatura de 30°C e velocidades de agitação entre 150 e 250 rpm.

A solução estoque de glifosato foi preparada diluindo Roundup Original DI em água ultrapura, obtendo-se uma amostra com pH natural 7, a partir da qual, para os ensaios, o pH de cada amostra foi ajustado utilizando soluções HCl 1M (ácido clorídrico 1 Molar) e NaOH 1M (hidróxido de sódio 1 Molar), sendo distribuídos volumes de 100 mL em frascos Erlenmeyer de 250mL para pulverização da dosagem de adsorvente predeterminada e tempo de contato e agitação de 2 horas a temperatura de 30°C.

Para agitação das amostras a velocidades e temperatura desejadas foi utilizado o equipamento Incubadora/Shaker da Tecnal, modelo TE-4200 e para filtragem das amostras por meio de membranas de fibra de vidro 0,47 μ m, foi utilizado compressor aspirador da FANEM.

5.5 Determinação da concentração de glifosato remanescente

Encerrado o tempo de contato, as amostras foram filtradas em membranas de fibra de vidro porosidade 0,47 μ m, sendo em seguida conservadas e encaminhadas para análise e determinação da concentração de glifosato remanescente, em laboratório especializado, no qual se utilizam do Método 300 da USEPA (EPA, 1993) para determinação de ânions inorgânicos

por cromatografia iônica. No Anexo I são apresentados os dados e resultados fornecidos pelo laboratório.

5.6 Determinação da capacidade de adsorção do carvão ativado

Os cálculos da quantidade de constituinte adsorvido por peso de carvão (capacidade de adsorção em mg/g) (ASTM, 2003) foram realizados a partir da equação:

$$X/M = \frac{(C_0V - CV)}{M}$$

Onde:

M = peso de carvão, g;

X = quantidade de constituinte absorvida, mg;

X/M = constituinte absorvido por unidade de peso de carvão, mg/g;

C₀ = concentração de constituintes antes do tratamento de carvão, mg/L;

C = concentração de constituintes após tratamento com carvão, mg/L; e

V = volume da amostra, L.

A análise dos resultados de capacidade adsorvida do carvão ativado foi realizada a partir da quantidade de constituinte adsorvida por peso de carvão.

5.7 Tratamento Estatístico

Para o tratamento dos dados empregou-se o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), adotando-se: k (fatores/variáveis independentes) ≥ 2. Incluíram-se pontos da parte cúbica codificados para (± 1), pontos axiais codificados para (± α, onde α = (2^k)^{1/4}).

A análise e otimização de superfícies de resposta foi aplicada para a obtenção das relações entre uma ou mais respostas de interesse, para verificar, quantificar e otimizar a influência das respostas, assim como para calcular os efeitos principais e de interação das variáveis sobre as respostas, especificar os efeitos mais significativos e ajustar um modelo linear, de primeira ordem, ou um modelo quadrático, de segunda ordem, correlacionando as variáveis de entrada e as respostas.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adsorção de glifosato (Tabela 4) apresentou uma remoção mínima de 17,6% quando foram empregadas dosagem de 0,9 g de carvão ativado, velocidade de agitação de 230 rpm e pH 4,6 (Ensaio 5). Já a adsorção máxima, de 59,7%, foi alcançada quando adotada a dosagem de 3,2 g de carvão ativado, velocidade de agitação de 170 rpm e pH 4,6 (Ensaio 2). Quanto à capacidade de adsorção (Tabela 4), obteve-se a menor taxa (0,9 mg/g) a partir do emprego de 2,05 g de carvão ativado, velocidade de 200 rpm e pH 5,5, e maior taxa (18,5 mg/g) a partir do emprego de 0,1g de carvão ativado, a velocidade de 200 rpm e pH 5,5 (Ensaio 9).

Tabela 4: Otimização experimental (DCCR), eficiência de remoção e capacidade de adsorção alcançadas.

| Ensaio | X ₁ (Carvão - g) | X ₂ (Agitação - rpm) | X ₃ (pH) | Y ₁ (Eficiência de Adsorção %) | Capacidade de Adsorção (mg/g) |
|--------|--------------------------------|------------------------------------|------------------------|--|-------------------------------|
| 1 | 0,9 | 170 | 4,6 | 23,9 | 2,1 |
| 2 | 3,2 | 170 | 4,6 | 59,7 | 1,5 |
| 3 | 0,9 | 170 | 6,4 | 39 | 3,4 |
| 4 | 3,2 | 170 | 6,4 | 57,2 | 1,4 |
| 5 | 0,9 | 230 | 4,6 | 17,6 | 1,6 |
| 6 | 3,2 | 230 | 4,6 | 50,9 | 1,3 |
| 7 | 0,9 | 230 | 6,4 | 21,4 | 1,9 |
| 8 | 3,2 | 230 | 6,4 | 58,5 | 1,5 |
| 9 | 0,1 | 200 | 5,5 | 23,3 | 18,5 |
| 10 | 4 | 200 | 5,5 | 54,7 | 1,1 |
| 11 | 2,05 | 200 | 4 | 48,4 | 1,9 |
| 12 | 2,05 | 200 | 7 | 44 | 1,7 |
| 13 | 2,05 | 150 | 5,5 | 39 | 1,5 |
| 14 | 2,05 | 250 | 5,5 | 45,3 | 1,8 |
| 15 C | 2,05 | 200 | 5,5 | 27,7 | 1,1 |
| 16 C | 2,05 | 200 | 5,5 | 23,3 | 0,9 |
| 17 C | 2,05 | 200 | 5,5 | 23,9 | 0,9 |

C = ponto central

Quanto ao Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) obtido para a eficiência de remoção de glifosato (Tabela 5), o modelo matemático resultante sugere um modelo polinomial de segunda ordem com base na soma do modelo sequencial de quadrados de acordo com a equação: $Y_1 = 25,13 + 12,98 X_1 + 4,41 X_1^2 + 6,96 X_2^2 + 5,52 X_3^2$, onde X_1 , X_1^2 , X_2^2 e

X_3^2 são os valores das variáveis independentes carvão (linear), carvão (quadrática), velocidade de agitação (quadrática) e pH (quadrática), respectivamente.

Tanto a variável linear para dosagem de carvão ativado, quanto as variáveis operacionais individuais quadráticas, de cada um dos fatores estudados, tiveram influência significativa na eficiência de remoção do glifosato. Enquanto as variáveis lineares para velocidade de agitação e para pH, bem como as interações entre as três variáveis estudadas, não demonstraram efeito significativo sobre o processo.

Tabela 5: Extrato do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) obtido para a eficiência de remoção de glifosato.

| Nome | Coefficiente | Erro Padrão | t calculado | p-valor |
|-------------------|---------------------|--------------------|--------------------|----------------|
| Média | 25,13 | 3,71 | 6,76 | 0,00002 |
| Carvão (Linear) | 12,98 | 1,74 | 7,44 | 0,0000078 |
| Carvão (Cúbica) | 4,41 | 1,92 | 2,3 | 0,0404 |
| Agitação (Cúbica) | 6,96 | 1,92 | 3,62 | 0,0035 |
| pH (Cúbica) | 5,52 | 1,92 | 2,88 | 0,0139 |

Os resultados delineados no Diagrama de Análise de Pareto (Figura 2) mostram que todas as variáveis estudadas exerceram efeito significativo, a nível de 5% de significância sobre o processo de adsorção, embora a interação entre elas não tenha apresentado efeito significativo sobre os resultados obtidos. Isso mostra que a dosagem de carvão ativado, velocidade de agitação e pH exercem influência sobre o processo de adsorção.

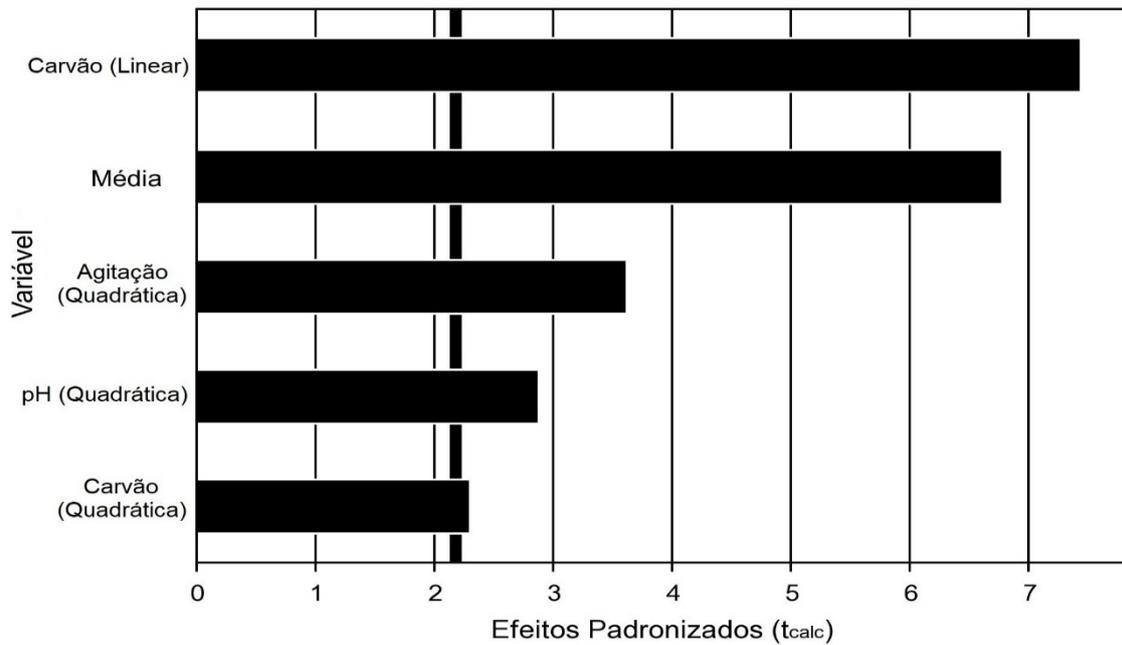


Figura 2: Diagrama de Análise de Pareto dos efeitos de cada variável no projeto composto central rotacional para eficiência de adsorção de glifosato

A partir da relação entre os valores experimentais (reais) e previstos da eficiência de remoção do glifosato (Figura 3) pode-se observar que ambos os valores estão em concordância ($R^2 = 85,85\%$) entre si, o que significa uma concordância entre as respostas previstas e reais, da variação total nos resultados, 85,85% foi atribuída às variáveis independentes investigadas.

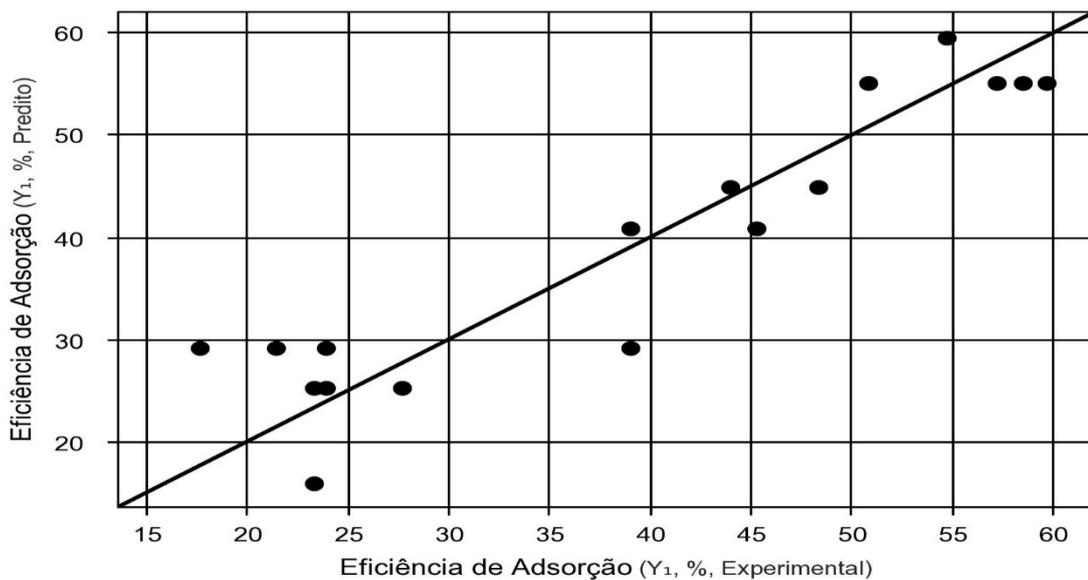


Figura 3: Eficiência de Adsorção Predita × Eficiência de Adsorção Experimental

A adequação dos modelos foi justificada pela análise de variância (Tabela 6), onde o valor F previsto de 18,2 implica que o modelo é significativo ao nível de 5% de significância ($p < 0,05$), não apresentando falta de ajuste ($p=0,1$). Portanto, todas as variáveis operacionais analisadas (dosagem de carvão ativado, velocidade de agitação e pH) desempenharam um papel relevante na adsorção de glifosato.

Tabela 6: Análise de Variância (ANOVA) para modelo quadrático de superfície de resposta.

| Fonte de Variação | Soma dos Quadrados | Graus de Liberdade | Quadrado Médio | F_{calc} | p-valor |
|--------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------------|-------------------------|----------------|
| Regressão | 3025,3 | 4 | 756,3 | 18,2 | 0,000049 |
| Resíduos | 498,7 | 12 | 41,6 | - | - |
| Falta de Ajuste | 487,3 | 10 | 48,7 | 8,6 | 0,109071 |
| Erro Puro | 11,4 | 2 | 5,7 | - | - |
| Total | 3523,9 | 16 | - | - | - |

Os resultados obtidos para o efeito das dosagens de carvão ativado demonstraram que a variável exerce influência tanto linear quanto quadrática sobre o processo de adsorção, sendo a faixa ótima entre 2,5 e 4g, com máxima eficiência de remoção de glifosato (59,7%) para a dosagem de 3,2g (Tabela 4). O aumento da eficiência de remoção do composto estudado em relação à dosagem de adsorvente empregada, se dá devido à ampliação da área de superfície disponível para adsorção, sendo que após uma determinada dose de adsorvente, a adição não promoverá o aumento da adsorção, devido à interferência entre os locais de ligação de doses de adsorvente (KUMAR et al., 2014). O que se confirma no ensaio 10, em que, embora tenha sido empregada dosagem máxima de carvão ativado de 4g, não se obteve maior eficiência de remoção, do que a alcançada para a massa de 3,2g.

Em relação a adsorção de outros princípios ativos presentes em pesticidas (organoclorados, clorfenvinfos, clorpirifos, simazina, trifluralina, 2,4 D, atrazina e bentazon) também foi observado o mesmo comportamento da adsorção, em relação ao aumento da dosagem de adsorvente (SEYHI et al., 2014, ROJAS et al., 2015; NAM et al., 2014). Apesar do aumento da dosagem permitir aos poluentes maior oportunidade de se fixarem à superfície do carvão ativado, ao aumentar a área de superfície adsorvente, Nam et al., (2014) destacam

que tal procedimento pode aumentar os custos e a energia demandados desnecessariamente, portanto, determinar a dose ideal de carvão ativado e o tempo de contato é necessário para garantir a eficácia de custos.

Nos ensaios de adsorção, tanto velocidade de agitação quanto o pH exerceram influência polinomial (quadrática) sobre a remoção de glifosato (Figura 2). Apesar da eficiência de adsorção não ter sido diretamente proporcional ao aumento da velocidade de agitação, foi possível identificar velocidades ótimas de 170 e 230 rpm para o processo, que sofreu perda na eficiência a uma velocidade de 250 rpm, mostrando que a operação é eficiente mesmo a velocidades de agitação menores, o que possibilita economia de energia. O mesmo comportamento foi verificado em processos diversos de adsorção, em que o aumento da eficiência se deu na medida em que se elevava a velocidade de agitação (Zhou et al., 2014; Rojas et al., 2015), porém, para velocidade acima de 200 rpm, ocorreu o rompimento das partículas dos compostos e o aumento da dessorção, o que torna o processo inviável (OMRI et al., 2016).

Em relação a influência do pH, obteve-se a máxima eficiência de adsorção para o valor de pH 4,6 (Tabela 4), no entanto a resposta foi estatisticamente insignificante quando comparado aos demais valores de pH empregados. A variação do pH foi o fator que menos exerceu influência sobre os resultados de adsorção, para todos os valores testados obteve-se alta eficiência de remoção de glifosato, indicando que a faixa de pH empregada apresentou efeito positivo na adsorção do pesticida, portanto condições tanto ácidas quanto neutras são favoráveis à adsorção do glifosato em diferentes meios (SAITÚA et al., 2012; LAN et al., 2013; SI et al., 2013; ZHAO et al., 2015; SKEFF et al., 2015; LAN et al., 2016; MAYAKADUWA et al., 2016; MAQUEDA et al., 2017; JIANG et al., 2018). O que explica que o processo de adsorção do glifosato é regido por mecanismos físico-químicos, proporcionando eficácia ao tratamento de diferentes efluentes, principalmente o doméstico, que em geral apresenta-se com um pH neutro (LIU et al., 2010; MARA, 2013; POSADAS et al., 2015).

As superfícies de resposta para os resultados das interações entre dosagem de carvão ativado e velocidade de agitação (Figura 4) e dosagem de carvão ativado e pH (Figura 5), mostram que a relação entre as variáveis não influenciou significativamente para no aumento da remoção de glifosato. Enquanto se tem uma faixa ótima bem definida para dosagem de carvão ativado (2,5 - 4g), a variação da velocidade de agitação e do pH pouco influenciou na eficiência do processo.

A partir da análise do tempo de contato de 2 horas a uma temperatura constante (30°C), tem-se que o equilíbrio de adsorção também é dependente da biomassa empregada na remoção

de glifosato. Em estudos conduzidos por Mayakaduwa et al., (2016) a partir de carvão ativado lenhoso, o processo se deu rapidamente nos primeiros 50 minutos e em seguida entrou em equilíbrio, atingindo capacidade de adsorção de 44 mg/g; para Salman et al., (2012) que empregou carvão de folhas de palma, foram necessárias 4 horas para atingir o equilíbrio e obter capacidade de adsorção de 104,2 mg/g; Mohsen et al., (2010) que utilizou carvão de resíduos de jornal, necessitou de 3 dias de tempo contato para alcançar capacidade de adsorção de 48,4 mg/g. Da mesma forma, ao passo que para o tempo de contato de 90 minutos atingiu-se remoção de 82% de glifosato com carvão ativado produzido de cascas de arroz (HERATH et al., 2016), mais de 20 horas foram necessárias para se obter uma eficiência de remoção de 91,6% a partir de um adsorvente produzido com resíduos de tratamento de água (HU et al., 2011).

Quanto à capacidade de adsorção do carvão ativado, a condição experimental que possibilitou melhor desempenho de adsorção por quantidade de adsorvente, ocorreu a uma dosagem de 0,1 g de carvão, com velocidade de agitação de 200 rpm e pH 5,5 (Ensaio 9 - Tabela 4).

Considerando-se que a capacidade de adsorção (mg/g) é diferente de eficiência de remoção, sendo o primeiro diretamente proporcional à concentração inicial do pesticida e o segundo inversamente proporcional, pois quando a concentração inicial do pesticida aumenta, fornece força motriz necessária para superar a resistência à transferência de massa entre as fases aquosa e sólida, resultando em altos valores adsorvidos por grama de carvão, enquanto a quantidade de glifosato adsorvida em relação à concentração inicial diminui (CHANG et al., 2014, SEN et al., 2017).

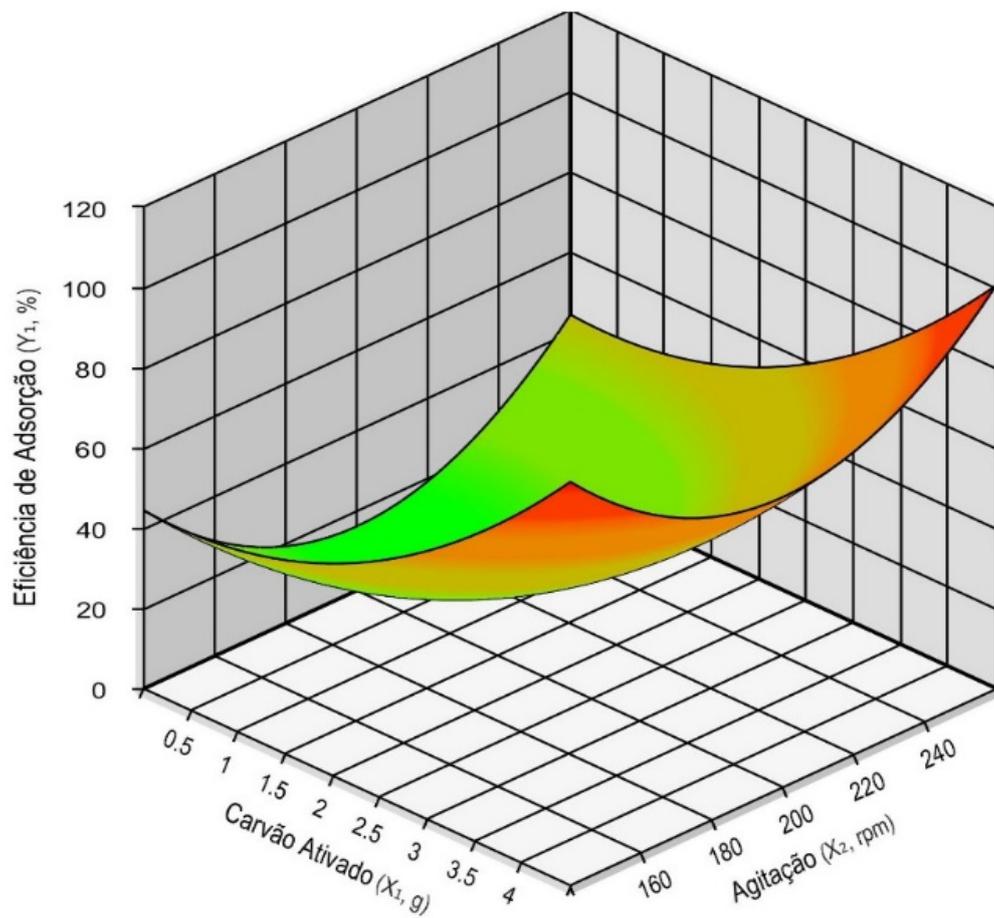
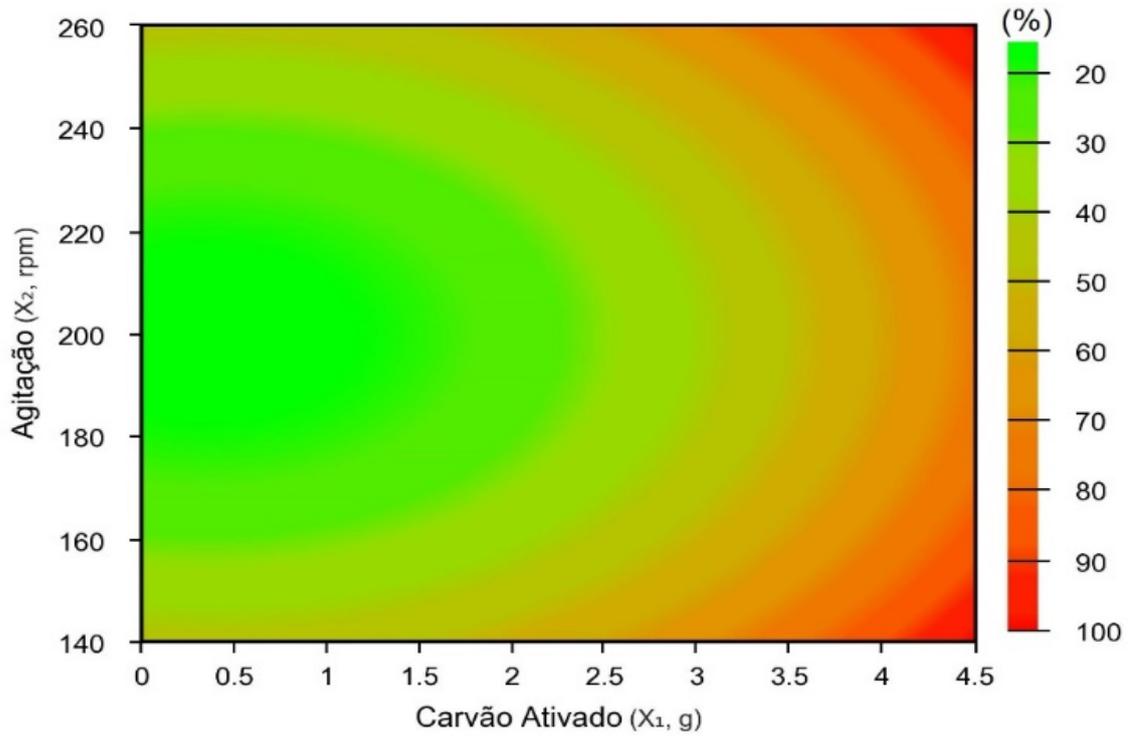


Figura 4: Superfície de resposta estimada, representando graficamente a relação entre eficiência de adsorção (%), Carvão (X_1) e Agitação (X_2) no tempo de contato de 2 horas a 30°C .

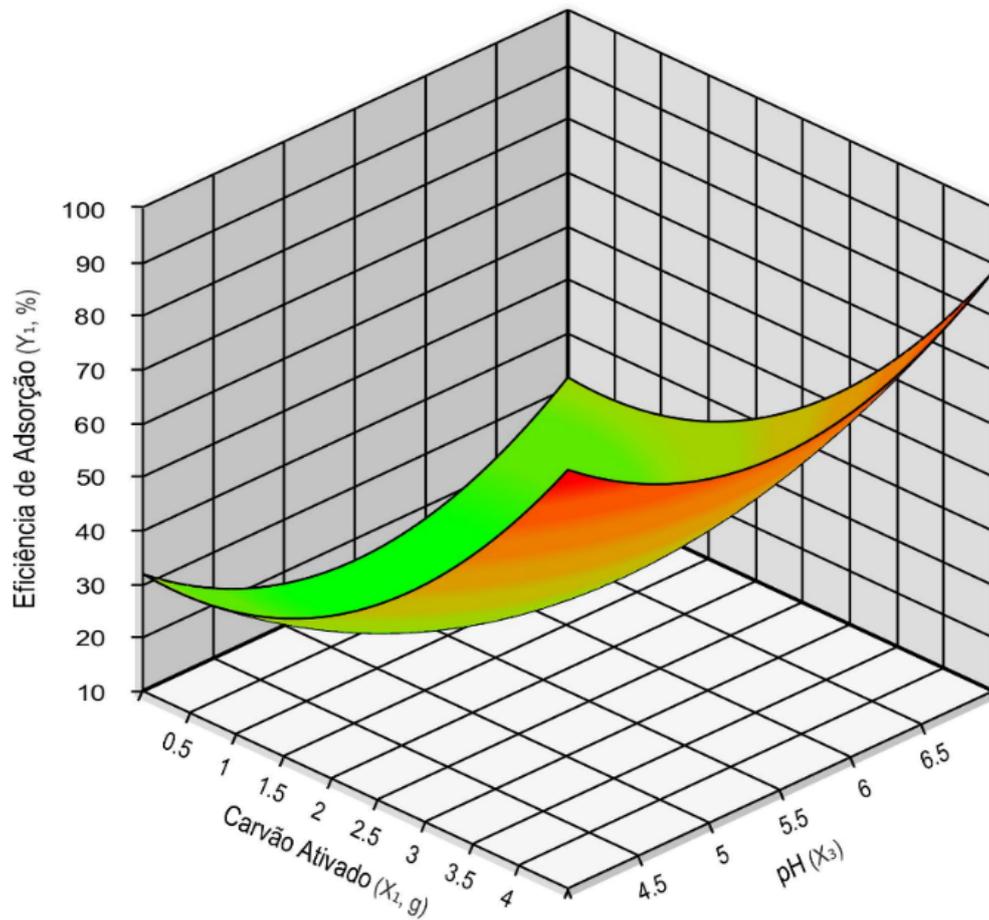
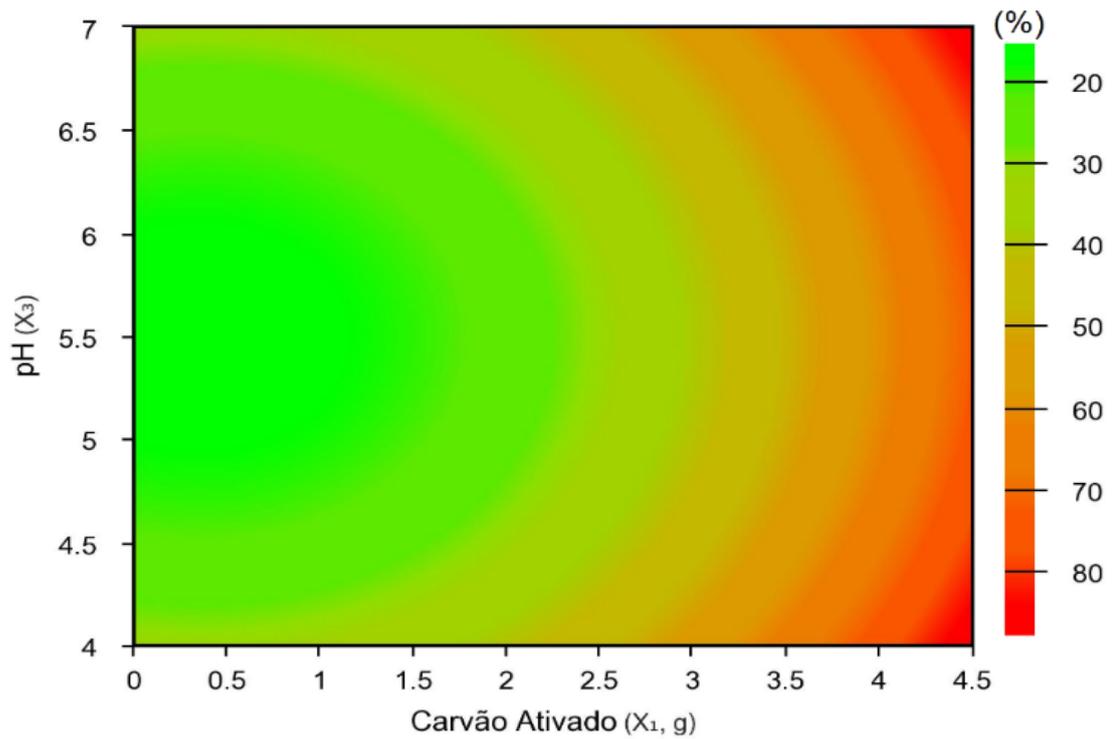


Figura 5: Superfície de resposta estimada, representando graficamente a relação entre eficiência de adsorção (%), Carvão (X_1) e pH (X_3) no tempo de contato de 2 horas a 30°C.

Apesar da superfície de resposta para a interação entre agitação e pH (Figura 6) mostrar influência não significativa para o aumento da eficiência de remoção de glifosato, observa-se que todos os valores estudados para as variáveis foram favoráveis ao processo, não sendo possível identificar faixa ótima para cada uma, evidenciando assim a maior influência observada para a variação das dosagens de carvão ativado estudadas sobre a eficiência de adsorção de glifosato.

Como a agitação influencia na velocidade em que o sistema alcança o equilíbrio, e não na estabilidade em si, quando o processo de adsorção alcança o equilíbrio (tempo de contato suficiente entre o adsorvente e o adsorvato), os valores de adsorção em diferentes velocidades de agitação serão insignificantes (CHOONG; CHUAH, 2005).

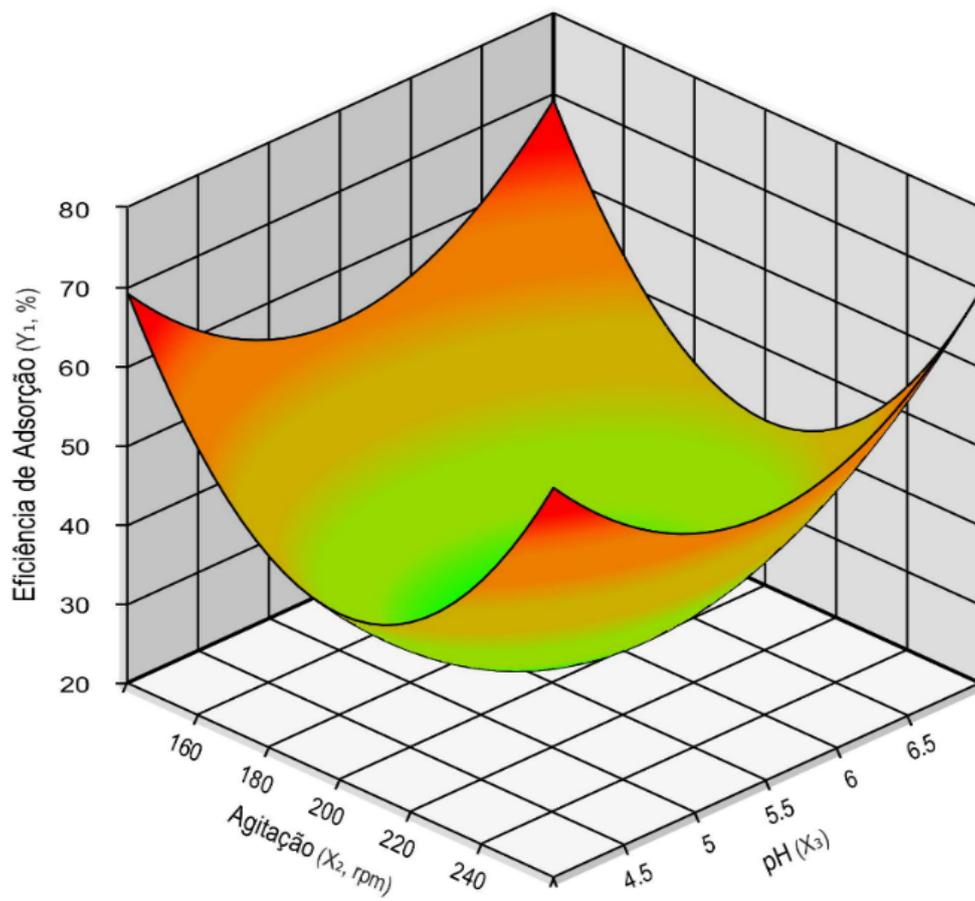
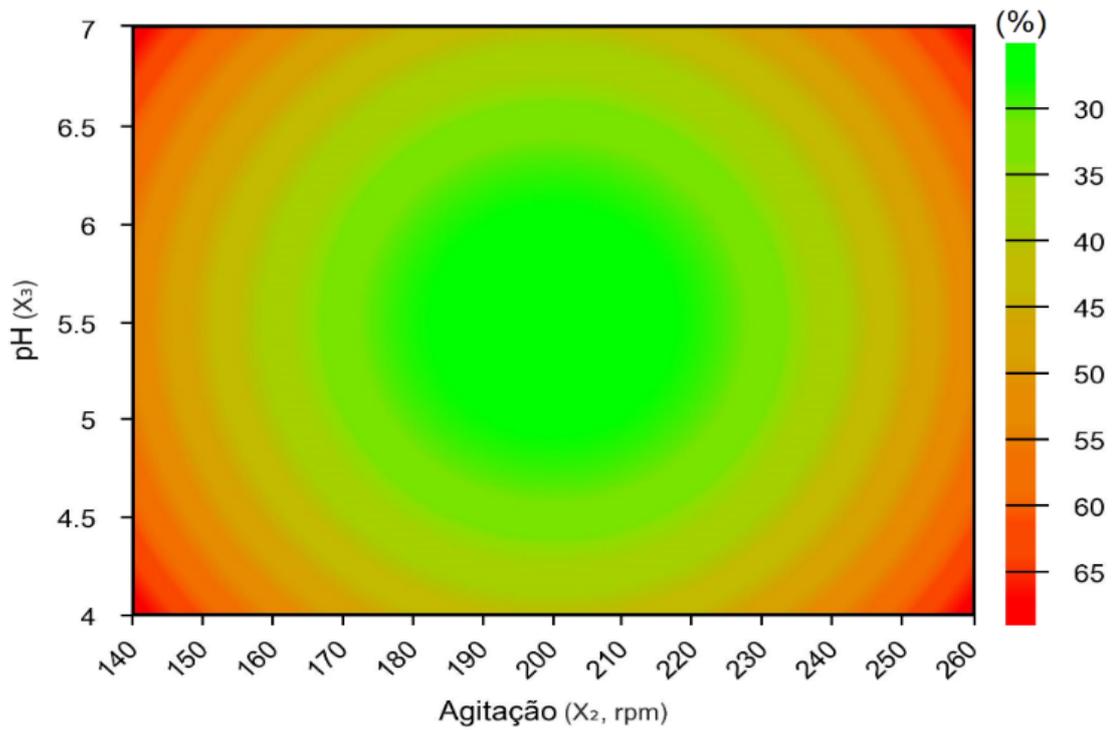


Figura 6: Superfície de resposta estimada, representando graficamente a relação entre eficiência de adsorção (%), Agitação (X_2) e pH (X_3) no tempo de contato de 2 horas a 30°C.

Após realizar os estudos com base nas variáveis consideradas (dosagem de carvão ativado, pH e velocidade de agitação) nos ensaios de adsorção, mediante o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), observou-se que todas as variáveis foram significativas ao processo ao nível de confiança de 95%.

A partir da melhor condição do DCCR, com dosagem de adsorvente de 3,2 g, pH 4,6 e velocidade de agitação de 170 rpm, verificou-se que o processo de adsorção em carvão ativado foi eficiente, obtendo-se uma redução de aproximadamente 60% da concentração inicial do contaminante. A dosagem de carvão ativado foi o fator de maior relevância para o processo de adsorção.

Adotando-se os resultados de eficiência de remoção de glifosato obtidos e realizando-se estimativa de eliminação desse pesticida em situações reais de contaminação de água, tem-se que para amostras de águas contaminadas de origem pluvial (Lamprea et al., 2011; Battaglin et al., 2014; Ramwell et al., 2014; Tang et al., 2015), subterrânea (Sanchís et al., 2012; Ruiz-Toledo et al., 2014; Jayasumana et al., 2015; Van Stempvoort et al., 2015; Rendón-von Osten; Dzul-Caamal, 2017), superficial (Coupe et al., 2012; Marek et al., 2013; Mörtl et al., 2013; Skeff et al., 2015; Ronco et al., 2016; Mahler et al., 2017) e tratada (Delmonico et al., 2014), em que os valores de glifosato detectados variaram de 0,02 a 427 µg/L, adotando-se a remoção de 60%, seria suficiente para se alcançar a concentração do princípio ativo em água tratada, de acordo com o estabelecido pelas normativas da Brasil, Canadá e Estados Unidos (BRASIL, 2011; CANADA, 1995; EPA, 2016), porém não atende o preconizado pela normativa adotada pela União Européia, cuja concentração deve ser inferior a 0,1 µg/L (EC, 1998).

Estudos recentes questionam a segurança das faixas limite para a concentração de glifosato em água potável (Honeycutt; Rowlands, 2014; Van Bruggen et al., 2018) por apresentarem possíveis riscos para a saúde ambiental, animal e humana pela exposição a esse contaminante (GRESS et al., 2015; KURENBACH et al., 2015; RISSOLI et al., 2016; FORD et al., 2017; KREMER et al., 2017; MESNAGE et al., 2017; ALTAMIRANO et al., 2018; ANIFANDIS et al., 2018). No entanto, os resultados de otimização para o processo adsorativo, nas condições estudadas, mostram que a possibilidade de se empregar um método de remoção ambientalmente favorável, a partir do uso de um adsorvente, cuja matéria prima é abundante e proveniente de resíduos, o que proporciona uma destinação ambientalmente correta para essa biomassa e abre novas possibilidades no campo de tratamento de efluentes em relação à remoção de micropoluentes emergentes.

7 CONCLUSÃO

As variáveis estudadas: dosagem de carvão ativado, velocidade de agitação e pH exercem influência sobre o processo de adsorção. Porém, quando empregada a dosagem ótima de carvão ativado, a relação entre as variáveis não influencia significativamente na remoção de glifosato. No entanto, o equilíbrio de adsorção é dependente da biomassa.

O aumento da eficiência de remoção do glifosato em relação à dosagem de adsorvente ocorreu devido à ampliação da área de superfície para adsorção, mas essa será estagnada devido à interferência entre os locais de ligação de doses de adsorvente.

A capacidade de adsorção (mg/g) é diferente de eficiência de remoção, sendo o primeiro diretamente proporcional à concentração inicial do pesticida e o segundo inversamente proporcional. Quando a concentração inicial do pesticida aumenta, fornece força motriz para superar a resistência à transferência de massa entre as fases aquosa e sólida, resultando em altos valores adsorvidos por grama de carvão, enquanto a quantidade de glifosato adsorvida em relação à concentração inicial diminui.

O processo de adsorção em carvão ativado foi eficiente, obtendo-se uma redução de aproximadamente 60% da concentração inicial do contaminante. A dosagem de carvão ativado foi o fator de maior relevância para o processo de adsorção.

O método de adsorção em carvão ativado se mostrou um processo viável para o tratamento complementar de efluentes, com potencial para remoção de altos teores de glifosato, o que promoveria a minimização da disposição desse composto e a consequente contaminação do meio ambiente e exposição humana por esse princípio ativo.

8 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo financiamento do projeto (processo: 403291/2016-0) e pela bolsa de produtividade (Processo 312697/2014-7). A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de mestrado concedida.

9 REFERÊNCIA

ABIOYE, A. M.; ANI, F. N. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: a review. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 52, p. 1282-1293, 2015.

ABNT NBR 13969: **Tanques sépticos – Unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes líquidos – Projeto, construção e operação**. Rio de Janeiro, 1997.

ABROMAITIS, V.; RACYS, V.; VAN DER MAREL, P.; MEULEPAS, R. J. W. Biodegradation of persistent organics can overcome adsorption–desorption hysteresis in biological activated carbon systems. **Chemosphere**, v. 149, p. 183-189, 2016.

ACKERMANN, W.; COENEN, M.; SCHRÖDL, W.; SHEHATA, A. A.; KRÜGER, M. The influence of glyphosate on the microbiota and production of botulinum neurotoxin during ruminal fermentation. **Current microbiology**, v. 70, n. 3, p. 374-382, 2015.

AHMED, M. J.; THEYDAN, S. K. Equilibrium isotherms, kinetics and thermodynamics studies of phenolic compounds adsorption on palm-tree fruit stones. **Ecotoxicology and environmental safety**, v. 84, p. 39-45, 2012.

AITBALI, Y.; BA-M'HAMED, S.; ELHIDAR, N.; NAFIS, A.; SORAA, N.; BENNIS, M. Glyphosate based-herbicide exposure affects gut microbiota, anxiety and depression-like behaviors in mice. **Neurotoxicology and teratology**, v. 67, p. 44-49, 2018.

ALTAMIRANO, G. A.; DELCONTE, M. B.; GOMEZ, A. L.; INGARAMO, P. I.; BOSQUIAZZO, V. L.; LUQUE, E. H.; KASS, L. Postnatal exposure to a glyphosate-based herbicide modifies mammary gland growth and development in Wistar male rats. **Food and Chemical Toxicology**, v. 118, p. 111-118, 2018.

ANIFANDIS, G.; KATSANAKI, K.; LAGODONTI, G.; MESSINI, C.; SIMOPOULOU, M.; DAFOPOULOS, K.; DAPONTE, A. The Effect of Glyphosate on Human Sperm Motility and Sperm DNA Fragmentation. **International journal of environmental research and public health**, v. 15, n. 6, 2018.

ANUMOL, T.; VIJAYANANDAN, A.; PARK, M.; PHILIP, L.; SNYDER, S. A. Occurrence and fate of emerging trace organic chemicals in wastewater plants in Chennai, India. **Environment international**, v. 92, p. 33-42, 2016.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. SAI – Sistema de Informações sobre Agrotóxicos. Disponível em: <www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 12 de agosto de 2016.

APARICIO, V. C.; DE GERÓNIMO, E.; MARINO, D.; PRIMOST, J.; CARRIQUIRIBORDE, P.; COSTA, J. L. Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. **Chemosphere**, v. 93, n. 9, p. 1866-1873, 2013.

ASTM D 3860 – 98. **Standard Practice for Determination of Adsorptive Capacity of Activated Carbon by Aqueous Phase Isotherm Technique**, 2003.

BARAKAT, A. O.; KHAIRY, M. A.; MAHMOUD, Mahmoud R. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sewage sludge from Egypt. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 52, n. 8, p. 750-756, 2017.

BATTAGLIN, W. A.; MEYER, M. T.; KUIVILA, K. M.; DIETZE, J. E. Glyphosate and its degradation product AMPA occur frequently and widely in US soils, surface water, groundwater, and precipitation. **JAWRA Journal of the American Water Resources Association**, v. 50, n. 2, p. 275-290, 2014.

BENBROOK, C. M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. **Environmental Sciences Europe**, v. 28, n. 1, p. 3, 2016.

BERG, G.; GRUBE, M.; SCHLOTTER, M.; SMALLA, K. The plant microbiome and its importance for plant and human health. **Frontiers in microbiology**, v. 5, p. 1, 2014.

BERG, Elin. Adsorption of organic and inorganic compounds on activated carbon and biochar. 2017.

BONANSEA, R. I.; FILIPPI, I.; WUNDERLIN, D. A.; MARINO, D. J. G.; AMÉ, M. V. The Fate of Glyphosate and AMPA in a Freshwater Endorheic Basin: An Ecotoxicological Risk Assessment. **Toxics**, v. 6, n. 1, p. 3, 2017.

BORGES, M. E.; SIERRA, M.; CUEVAS, E.; GARCÍA, R. D.; ESPARZA, P. Photocatalysis with solar energy: sunlight-responsive photocatalyst based on TiO₂ loaded on a natural material for wastewater treatment. **Solar Energy**, v. 135, p. 527-535, 2016.

BONVIN, F.; JOST, L.; RANDIN, L.; BONVIN, E.; KOHN, T. Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent. **Water research**, v. 90, p. 90-99, 2016.

BOTTA, F.; LAVISON, G.; COUTURIER, G.; ALLIOT, F.; MOREAU-GUIGON, E.; FAUCHON, N.; BLANCHOUD, H. Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems. **Chemosphere**, v. 77, n. 1, p. 133-139, 2009.

BIRSA, T.; KALNENIECE, K.; JANSONS, M.; KALNIŅŠ, M.; OZOLIŅA, I.; BĒRZIŅŠ, A.; MUTER, O. Evaluation of Glyphosate Ecotoxicity and Biodegradability in the Municipal Wastewaters. In: **Key Engineering Materials**. Trans Tech Publications, 2018. p. 75-80.

BRASIL. (2005) **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 396, de 3 de abril de 2008**. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Diário Oficial República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 03 de Abr. 2008. Seção Resoluções, 71p

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria Nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Ministério da Saúde, Diário Oficial da União, Brasília, DF, 12 de Dez. 2011.

BUDZINSKI, H. Investigating sources of a wide range of organic micropollutants in urban wastewater.

BUNZEL, K.; KATTWINKEL, M.; LIESS, M.. Effects of organic pollutants from wastewater treatment plants on aquatic invertebrate communities. **water research**, v. 47, n. 2, p. 597-606, 2013.

CABEZA, Y.; CANDELA, L.; RONEN, D.; TEIJON, G. Monitoring the occurrence of emerging contaminants in treated wastewater and groundwater between 2008 and 2010. The Baix Llobregat (Barcelona, Spain). **Journal of hazardous materials**, v. 239, p. 32-39, 2012.

CANADA. HEALTH CANADA; **Guidelines for Canadian Drinking Water Quality**. Guideline Technical Document. Santé: Health Canada, 1995.

CANTER, L. W. **Environmental Impact of Agricultural Production Activities: 0**. CRC Press, 2018.

CARNEIRO, R. T.; TAKETA, T. B.; NETO, R. J. G.; OLIVEIRA, J. L.; CAMPOS, E. V.; DE MORAES, M. A.; FRACETO, L. F. Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. **Journal of environmental management**, v. 151, p. 353-360, 2015.

CEDERLUND, H.; BÖRJESSON, E.; LUNDBERG, D.; STENSTRÖM, J. Adsorption of pesticides with different chemical properties to a wood biochar treated with heat and iron. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 6, p. 203, 2016.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento o Ambiental. Instrução Técnica N 31. Aplicação de água de reúso proveniente de estação de tratamento de esgoto doméstico na agricultura. São Paulo, 2006.

CHANG, K. L.; CHEN, C. C.; LIN, J. H.; HSIEN, J. F.; WANG, Y.; ZHAO, F.; CHEN, S. T. Rice straw-derived activated carbons for the removal of carbofuran from an aqueous solution. **New Carbon Materials**, v. 29, n. 1, p. 47-54, 2014.

CHAPARADZA, A.; HOSSENLOPP, J. M. Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics of atrazine removal using a banana peel based sorbent. **Water science and technology**, v. 65, n. 5, p. 940-947, 2012.

CHEN, J.Q.; HU, Z. J.; JI, R. Removal of carbofuran from aqueous solution by orange peel. **Desalination and Water Treatment**, v. 49, n. 1-3, p. 106-114, 2012.

CHEKAN, J. R.; COGAN, D. P.; NAIR, S. K. Molecular basis for resistance against phosphonate antibiotics and herbicides. **MedChemComm**, v. 7, n. 1, p. 28-36, 2016.

CHOONG, T. SY; CHUAH, T. G. Comment on “Separation of vitamin E from palm fatty acid distillate using silica: I. Equilibrium of batch adsorption by BS Chu et al.[Journal of Food Engineering 62 (2004) 97–103]”. **Journal of food engineering**, v. 67, n. 3, p. 379, 2005.

COUPE, R. H.; KALKHOFF, S. J.; CAPEL, P. D.; GREGOIRE, C. Fate and transport of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters of agricultural basins. **Pest management science**, v. 68, n. 1, p. 16-30, 2012.

DANIAL, R.; ABDULLAH, L. C.; SOBRI, S. Potential of Copper Electrodes in Electrocoagulation Process for Glyphosate Herbicide Removal. In: **MATEC Web of Conferences**. EDP Sciences, 2017. p. 06019.

DAS, S.; RAY, N. M.; WAN, J.; KHAN, A.; CHAKRABORTY, T.; RAY, M. B. Micropollutants in Wastewater: Fate and Removal Processes. In: **Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery**. InTech, 2017.

DAVOREN, M. J.; SCHIESTL, R. H. Glyphosate Based Herbicides and Cancer Risk: A Post IARC Decision Review of Potential Mechanisms, Policy, and Avenues of Research. **Carcinogenesis**, 2018.

DELLAMATRICE, P. M.; MONTEIRO, R. TR. Principais aspectos da poluição de rios brasileiros por pesticidas. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 18, n. 12, p. 1296-1301, 2014.

DELMONICO, E. L.; BERTOZZI, J.; EVELÁZIO DE SOUZA, N.; CELESTINO OLIVEIRA, C. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid for assessing the quality tap water using SPE and HPLC. **Acta Scientiarum. Technology**, v. 36, n. 3, 2014.

DENNIS, P. G.; KUKULIES, T.; FORSTNER, C.; ORTON, T. G.; PATTISON, A. B. The effects of glyphosate, glufosinate, paraquat and paraquat-diquat on soil microbial activity and bacterial, archaeal and nematode diversity. **Scientific reports**, v. 8, n. 1, p. 2119, 2018.

DE RIDDER, D. J.; VILLACORTE, L.; VERLIEFDE, A. R.; VERBERK, J. Q.; HEIJMAN, S. G. J.; AMY, G. L.; VAN DIJK, J. C. Modeling equilibrium adsorption of organic micropollutants onto activated carbon. **Water research**, v. 44, n. 10, p. 3077-3086, 2010.

DUKE, S. O.; POWLES, S. B. Glyphosate: a once-in-a-century herbicide. **Pest management science**, v. 64, n. 4, p. 319-325, 2008.

EPA - Environmental Protection Agency. Pesticides industry sales and usage - 2006 and 2007 market estimates, 2011. Disponível em: <<https://www.epa.gov/>>. Acesso em: 30 set. 2017.

EPA - Environmental Protection Agency. Pest Control and Pesticide Safety for Consumers - US EPA. Disponível em: < www2.epa.gov/safepestcontrol>. Acessado em 20 ago 2016.

EPA - Environmental Protection Agency. Guidelines for Water Reuse. Washington, D.C. 2012. Disponível em: < <https://www3.epa.gov/region1/npdes/merrimackstation/pdfs/ar/AR-1530.pdf> >. Acessado em: 20 abr 2018

EPA - Environmental Protection Agency. Potable Reuse Compendium. Office of Ground Water and Drinking Water. Washington, D.C. 2017. Review of current practices and approaches in

potable reuse, including the existing technical and policy knowledge base. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations#Inorganic>> Acessado em: 20 fev 2018.

European Commission (EU). 1998. DIRECTIVA 98/83/CE DO CONSELHO de 3 de Novembro de 1998 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. Jornal Oficial das Comunidades Europeias.

European Commission (EU). 2007. The use of plant protection products in the European Union. Disponível em: <<http://epp.eurostat.ec.europa.eu/>>.

FIORILLI, S.; RIVOIRA, L.; CALÌ, G.; APPENDINI, M.; BRUZZONITI, M. C.; COÏSSON, M.; ONIDA, B. Iron oxide inside SBA-15 modified with amino groups as reusable adsorbent for highly efficient removal of glyphosate from water. **Applied Surface Science**, v. 411, p. 457-465, 2017.

FORD, B.; BATEMAN, L. A.; GUTIERREZ-PALOMINOS, L.; PARK, R.; NOMURA, D. K. Mapping proteome-wide targets of glyphosate in mice. **Cell chemical biology**, v. 24, n. 2, p. 133-140, 2017.

FORTES, C.; MASTROENI, S.; SEGATTO, M. M.; HOHMANN, C.; MILIGI, L.; BAKOS, L.; BONAMIGO, R. Occupational exposure to pesticides with occupational sun exposure increases the risk for cutaneous melanoma. **Journal of occupational and environmental medicine**, v. 58, n. 4, p. 370-375, 2016.

FRANZ, J. E.; MAO, M. K.; SIKORSKI, J. A. **Glyphosate: a unique global herbicide**. American Chemical Society, 1997. Disponível em: <<http://www.monsanto.com/sitecollectiondocuments/glyphosate-safety-health.pdf>>. Acesso em: 30 set. 2017.

GAMMON, C. Weed-whacking herbicide proves deadly to human cells. **Sci. Am**, p. 1-3, 2009.

GARTHWAITE, D. G.; HUDSON, S.; BARKER, I.; PARRISH, G.; SMITH, L.; PIETRAVALLE, S.; HUTTON, S. Pesticide Usage Survey Report 250. **Arable Crops in the United Kingdom 2012**, 2013.

GAVRILESCU, M.; DEMNEROVÁ, K.; AAMAND, J.; AGATHOS, S.; FAVA, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. **New biotechnology**, v. 32, n. 1, p. 147-156, 2015.

GILL, J. P. K.; SETHI, N.; MOHAN, A.; DATTA, S.; GIRDHAR, M. Glyphosate toxicity for animals. **Environmental Chemistry Letters**, p. 1-26, 2017.

GRASSI, M.; KAYKIOGLU, G.; BELGIORNO, V.; LOFRANO, G. Removal of emerging contaminants from water and wastewater by adsorption process. In: **Emerging compounds removal from wastewater**. Springer, Dordrecht, 2012. p. 15-37.

GREEN, J. M. Current state of herbicides in herbicide-resistant crops. **Pest management science**, v. 70, n. 9, p. 1351-1357, 2014.

GRESS, S.; LEMOINE, S.; SÉRALINI, G. E.; PUDDU, P. E. Glyphosate-based herbicides potentially affect cardiovascular system in mammals: review of the literature. **Cardiovascular toxicology**, v. 15, n. 2, p. 117-126, 2015.

GUYTON, K. Z.; LOOMIS, D.; GROSSE, Y.; EL GHISSASSI, F.; BENBRAHIM-TALLAA, L.; GUHA, N.; STRAIF, K. Carcinogenicity of tetrachlorvinphos, parathion, malathion, diazinon, and glyphosate. **Red**, v. 114, n. 2, 2015.

HAALAND, P.D. **Experimental Design in Biotechnology**. 259p. New York. Marcel Dekker, 1989.

HALL, K. E.; SPOKAS, K. A.; GAMIZ, B.; COX, L.; PAPIERNIK, S. K.; KOSKINEN, W. C. Glyphosate sorption/desorption on biochars—interactions of physical and chemical processes. **Pest management science**, v. 74, n. 5, p. 1206-1212, 2018.

HAMMERSCHMIDT, Ray. How glyphosate affects plant disease development: it is more than enhanced susceptibility. **Pest management science**, v. 74, n. 5, p. 1054-1063, 2018.

HAN, Xue; LIN, Hongfei; ZHENG, Ying. Regeneration methods to restore carbon adsorptive capacity of dibenzothiophene and neutral nitrogen heteroaromatic compounds. **Chemical Engineering Journal**, v. 243, p. 315-325, 2014.

HEINEMANN, J. Herbicides and antibiotic resistance. **Guardian (Sydney)**, n. 1687, p. 7, 2015.

HERATH, I.; KUMARATHILAKA, P.; AL-WABEL, M. I.; ABDULJABBAR, A.; AHMAD, M.; USMAN, A. R.; VITHANAGE, M. Mechanistic modeling of glyphosate interaction with rice husk derived engineered biochar. **Microporous and mesoporous materials**, v. 225, p. 280-288, 2016.

HERRMANN, Klaus M.; WEAVER, Lisa M. The shikimate pathway. **Annual review of plant biology**, v. 50, n. 1, p. 473-503, 1999.

HOFFMANN, A. R.; PROCTOR, L. M.; SURETTE, M. G.; SUCHODOLSKI, J. S. Rodrigues et al. The microbiome: the trillions of microorganisms that maintain health and cause disease in humans and companion animals. **Veterinary pathology**, v. 53, n. 1, p. 10-21, 2016.

HONEYCUTT, Z.; ROWLANDS, H. Glyphosate testing report: Findings in American mothers' breast milk, urine and water. **Unpublished report, dated**, v. 7, 2014.

HOWARD, P. **Handbook of environmental fate and exposure data: for organic chemicals, volume III pesticides**. Routledge, 2017.

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

IARC - International Agency for Research on Cancer. World Health Organization. IARC monographs volume 112: **evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides**, 2015. <https://www.iarc.fr/en/mediacentre/iarcnews/pdf/MonographVolume112.pdf>.

IBAMA. **Relatório de comercialização de agrotóxicos: boletins anuais**. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#boletinsanuais>>. Acesso em: 19 mai. 2017.

ITODO, A. U.; ADETUNJI, I. I.; ITODO, H. U.; GAFAR, M. K.; USMAN, A. ADSORPTION OF HERBICIDE, GLYPHOSATE, 2-[(PHOSPHONOMETHYL) AMINO] ACETIC ACID ONTO LOCALLY DERIVED ADSORBENT: AN FTIR-GCMS APPROACH IN QUALITATIVE ANALYSIS. **Studia Universitatis" Vasile Goldis" Arad. Seria Stiintele Vietii (Life Sciences Series)**, v. 24, n. 1, p. 115, 2014.

JAYASUMANA, C.; PARANAGAMA, P.; AGAMPODI, S.; WIJewardane, C.; GUNATILAKE, S.; SIRIBADDANA, S. Drinking well water and occupational exposure to Herbicides is associated with chronic kidney disease, in Padavi-Sripura, Sri Lanka. **Environmental Health**, v. 14, n. 1, p. 6, 2015.

JIANG, X.; OUYANG, Z.; ZHANG, Z.; YANG, C.; LI, X.; DANG, Z.; WU, P. Mechanism of glyphosate removal by biochar supported nano-zero-valent iron in aqueous solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 547, p. 64-72, 2018.

KARBERG, K.; GOLDSTEIN, D.; DUNN, S. E.. Glyphosate Levels in Older Adults. **Jama**, v. 319, n. 13, p. 1384-1385, 2018.

KIRSCHHÖFER, F.; SAHIN, O.; BECKER, G. C.; MEFFERT, F.; NUSSER, M.; ANDERER, G.; BRENNER-WEISS, G. Wastewater treatment–adsorption of organic micropollutants on activated HTC-carbon derived from sewage sludge. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 3, p. 607-616, 2016.

KÖCK-SCHULMEYER, M.; VILLAGRASA, M.; DE ALDA, M. L.; CÉSPEDES-SÁNCHEZ, R.; VENTURA, F.; BARCELÓ, D. Occurrence and behavior of pesticides in wastewater treatment plants and their environmental impact. **Science of the total environment**, v. 458, p. 466-476, 2013.

KOŁODYŃSKA, D.; KRUKOWSKA, J.; THOMAS, P. Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 353-363, 2017.

KONGSONG, P.; SIKONG, L.; NIYOMWAS, S.; RACHPECH, V. Photocatalytic Degradation of Glyphosate in Water by N-Doped SnO₂/TiO₂ Thin-Film-Coated Glass Fibers. **Photochemistry and photobiology**, v. 90, n. 6, p. 1243-1250, 2014.

KREMER, R. J. Soil and environmental health after twenty years of intensive use of glyphosate. **Adv Plants Agric Res**, v. 6, n. 5, p. 00224, 2017.

KRÜGER, M.; SCHLEDORN, P.; SCHRÖDL, W.; HOPPE, H. W.; LUTZ, W.; SHEHATA, A. A. Detection of glyphosate residues in animals and humans. **Journal of Environmental & Analytical Toxicology**, v. 4, n. 2, p. 1, 2014.

KUMAR, P.; SINGH, H.; KAPUR, M.; MONDAL, M. K. Comparative study of malathion removal from aqueous solution by agricultural and commercial adsorbents. **Journal of Water Process Engineering**, v. 3, p. 67-73, 2014.

KUMARI, K. G. I. D.; MOLDRUP, P.; PARADELO, M.; ELSGAARD, L.; DE JONGE, L. W. Soil properties control glyphosate sorption in soils amended with birch wood biochar. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 227, n. 6, p. 174, 2016.

KURENBACH, B.; MARJOSHI, D.; AMÁBILE-CUEVAS, C. F.; FERGUSON, G. C.; GODSOE, W.; GIBSON, P.; HEINEMANN, J. A. Sublethal exposure to commercial formulations of the herbicides Dicamba, 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid, and Glyphosate cause changes in antibiotic susceptibility in *Escherichia coli* and *Salmonella enterica* serovar Typhimurium. **MBio**, v. 6, n. 2, p. e00009-15, 2015.

KURENBACH, B.; HILL, A. M.; GODSOE, W.; VAN HAMELSVELD, S.; HEINEMANN, J. A. **Agrichemicals boost the effects of antibiotics on antibiotic resistance evolution**. PeerJ Preprints, 2018.

LAMPREA, K.; RUBAN, V. Pollutant concentrations and fluxes in both stormwater and wastewater at the outlet of two urban watersheds in Nantes (France). **Urban water journal**, v. 8, n. 4, p. 219-231, 2011.

LAN, H.; JIAO, Z.; ZHAO, X.; HE, W.; WANG, A.; LIU, H.; QU, J. Removal of glyphosate from water by electrochemically assisted MnO₂ oxidation process. **Separation and Purification Technology**, v. 117, p. 30-34, 2013.

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**, v. 105, p. 575-582, 2016.

LANDRIGAN, P. J.; BENBROOK, C. GMOs, herbicides, and public health. **New England Journal of Medicine**, v. 373, n. 8, p. 693-695, 2015.

LIU, Y.; SHI, H.; XIA, L.; SHI, H.; SHEN, T.; WANG, Z.; WANG, Y. Study of operational conditions of simultaneous nitrification and denitrification in a Carrousel oxidation ditch for domestic wastewater treatment. **Bioresource technology**, v. 101, n. 3, p. 901-906, 2010.

LIU, N.; CHARRUA, A. B.; WENG, C. H.; YUAN, X.; DING, F. Characterization of biochars derived from agriculture wastes and their adsorptive removal of atrazine from aqueous solution: a comparative study. **Bioresource technology**, v. 198, p. 55-62, 2015.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473, p. 619-641, 2014.

MA, W.; NIE, C.; CHEN, B.; CHENG, X.; LUN, X.; ZENG, F. Adsorption and biodegradation of three selected endocrine disrupting chemicals in river-based artificial groundwater recharge with reclaimed municipal wastewater. **Journal of Environmental Sciences**, v. 31, p. 154-163, 2015.

MAHLER, B. J.; VAN METRE, P. C.; BURLEY, T. E.; LOFTIN, K. A.; MEYER, M. T.; NOWELL, L. H. Similarities and differences in occurrence and temporal fluctuations in glyphosate and atrazine in small Midwestern streams (USA) during the 2013 growing season. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 149-158, 2017.

MAILLER, R.; GASPERI, J.; COQUET, Y.; DEROME, C.; BULETÉ, A.; VULLIET, E.; ROCHER, V. Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, n. 1, p. 1102-1109, 2016.

MANDAL, A.; SINGH, N.; PURAKAYASTHA, T. J. Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal. **Science of the Total Environment**, v. 577, p. 376-385, 2017.

MAQUEDA, C.; UNDABEYTIA, T.; VILLAVERDE, J.; MORILLO, E. Behaviour of glyphosate in a reservoir and the surrounding agricultural soils. **Science of the Total Environment**, v. 593, p. 787-795, 2017.

MARA, D. **Domestic wastewater treatment in developing countries**. Routledge, 2013.

MAREK, L. J.; KOSKINEN, W. C. Simplified analysis of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water, vegetation and soil by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Pest management science**, v. 70, n. 7, p. 1158-1164, 2014.

MARGOT, Jonas et al. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: ozone or powdered activated carbon?. **Science of the total environment**, v. 461, p. 480-498, 2013.

MARKLE, J. C.; VAN BUUREN, B. H.; MORAN, K.; BAREFOOT, A. C. Pyrethroid pesticides in municipal wastewater: a baseline survey of publicly owned treatment works facilities in California in 2013. **Describing the behavior and effects of pesticides in urban and agricultural settings**, v. 1168, p. 177-194, 2014.

MARTINEZ, D. A.; LOENING, U. E.; GRAHAM, M. C. Impacts of glyphosate-based herbicides on disease resistance and health of crops: a review. **Environmental Sciences Europe**, v. 30, n. 1, p. 2, 2018.

MAYAKADUWA, S. S.; KUMARATHILAKA, P.; HERATH, I.; AHMAD, M.; AL-WABEL, M.; OK, Y. S.; VITHANAGE, M. Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal. **Chemosphere**, v. 144, p. 2516-2521, 2016.

MCGUIRE, M. K.; MCGUIRE, M. A.; PRICE, W. J.; SHAFII, B.; CARROTHERS, J. M.; LACKEY, K. A.; VICINI, J. L. Glyphosate and aminomethylphosphonic acid are not detectable in human milk, 2. **The American journal of clinical nutrition**, v. 103, n. 5, p. 1285-1290, 2016.

MEINEL, F.; ZIETZSCHMANN, F.; RUHL, A. S.; SPERLICH, A.; JEKEL, M. The benefits of powdered activated carbon recirculation for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. **Water research**, v. 91, p. 97-103, 2016.

MESNAGE, R.; CLAIR, E.; GRESS, S.; THEN, C.; SZÉKÁCS, A.; SÉRALINI, G. E. Cytotoxicity on human cells of Cry1Ab and Cry1Ac Bt insecticidal toxins alone or with a glyphosate-based herbicide. **Journal of Applied Toxicology**, v. 33, n. 7, p. 695-699, 2013.

MESNAGE, R.; RENNEY, G.; SÉRALINI, G. E.; WARD, M.; ANTONIOU, M. N. Multiomics reveal non-alcoholic fatty liver disease in rats following chronic exposure to an ultra-low dose of Roundup herbicide. **Scientific reports**, v. 7, p. 39328, 2017.

MOHSEN NOUROUZI, M.; CHUAH, T. G.; CHOONG, Thomas SY. Adsorption of glyphosate onto activated carbon derived from waste newspaper. **Desalination and Water Treatment**, v. 24, n. 1-3, p. 321-326, 2010.

MÖRTL, M.; NÉMETH, G.; JURACSEK, J.; DARVAS, B.; KAMP, L.; RUBIO, F.; SZÉKÁCS, A. Determination of glyphosate residues in Hungarian water samples by immunoassay. **Microchemical Journal**, v. 107, p. 143-151, 2013.

MOSTAFALOU, S.; ABDOLLAHI, M. Pesticides and human chronic diseases: evidences, mechanisms, and perspectives. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 268, n. 2, p. 157-177, 2013.

MUNZ, N. A.; BURDON, F. J.; DE ZWART, D.; JUNGHANS, M.; MELO, L.; REYES, M.; STAMM, C. Pesticides drive risk of micropollutants in wastewater-impacted streams during low flow conditions. **Water research**, v. 110, p. 366-377, 2017.

MÜNZE, R.; HANNEMANN, C.; ORLINSKIY, P.; GUNOLD, R.; PASCHKE, A.; FOIT, K.; JERNSTEDT, H. Pesticides from wastewater treatment plant effluents affect invertebrate communities. **Science of the Total Environment**, v. 599, p. 387-399, 2017.

LUO, Y.; GUO, W.; NGO, H. H.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; ZHANG, J.; WANG, X. C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, v. 473, p. 619-641, 2014.

MUTURI, E. J.; DONTU, R. K.; FIELDS, C. J.; MOISE, I. K.; KIM, C. H. Effect of pesticides on microbial communities in container aquatic habitats. **Scientific reports**, v. 7, p. 44565, 2017.

MYERS, J. P.; ANTONIOU, M. N.; BLUMBERG, B.; CARROLL, L.; COLBORN, T.; EVERETT, L. G.; VANDENBERG, L. N. Concerns over use of glyphosate-based herbicides and risks associated with exposures: a consensus statement. **Environmental Health**, v. 15, n. 1, p. 19, 2016.

NAM, S. W.; CHOI, D. J.; KIM, S. K.; HER, N.; ZOH, K. D. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 270, p. 144-152, 2014.

NEDELKOSKA, T. V.; LOW, GK-C. High-performance liquid chromatographic determination of glyphosate in water and plant material after pre-column derivatisation with 9-fluorenylmethyl chloroformate. **Analytica Chimica Acta**, v. 511, n. 1, p. 145-153, 2004.

NEWMAN, M. M.; HOILETT, N.; LORENZ, N.; DICK, R. P.; LILES, M. R.; RAMSIER, C.; KLOPPER, J. W. Glyphosate effects on soil rhizosphere-associated bacterial communities. **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 155-160, 2016.

NGO, H. H.; GUO, W.; ZHANG, J.; LIANG, S.; TON-THAT, C.; ZHANG, X. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. **Bioresource technology**, v. 182, p. 353-363, 2015.

NGUYEN, D. B.; ROSE, M. T.; ROSE, T. J.; MORRIS, S. G.; VAN ZWIETEN, L. IMPACT of glyphosate on soil microbial biomass and respiration: a meta-analysis. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 92, p. 50-57, 2016.

NHMRC. Australian drinking water guidelines paper 6 national water quality management strategy. **National Health and Medical Research Council, National Resource Management Ministerial Council, Commonwealth of Australia, Canberra**, p. 7-5, 2011.

NIEMANN, L.; SIEKE, C.; PFEIL, R.; SOLECKI, R. A critical review of glyphosate findings in human urine samples and comparison with the exposure of operators and consumers. **Journal für Verbraucherschutz und Lebensmittelsicherheit**, v. 10, n. 1, p. 3-12, 2015.

NJOKU, V. O.; FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Microwave-assisted preparation of pumpkin seed hull activated carbon and its application for the adsorptive removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. **Chemical engineering journal**, v. 215, p. 383-388, 2013.

NJOKU, V. O.; ISLAM, M. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Preparation of mesoporous activated carbon from coconut frond for the adsorption of carbofuran insecticide. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 110, p. 172-180, 2014.

NJOKU, V. O.; ISLAM, M. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Utilization of sky fruit husk agricultural waste to produce high quality activated carbon for the herbicide bentazon adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 251, p. 183-191, 2014.

NJOKU, V. O.; ISLAM, M. A.; ASIF, M.; HAMEED, B. H. Adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H₃PO₄-activated langsat empty fruit bunch. **Journal of environmental management**, v. 154, p. 138-144, 2015.

OMRI, Abdessalem; WALI, Ahmed; BENZINA, Mourad. Adsorption of bentazon on activated carbon prepared from Lawsonia inermis wood: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **Arabian journal of chemistry**, v. 9, p. S1729-S1739, 2016.

PARKER, J. A new hypothesis for the mechanism of glyphosate induced intestinal permeability in the pathogenesis of polycystic ovary syndrome. **Journal of the Australasian College of Nutritional and Environmental Medicine**, v. 34, n. 2, p. 3, 2015.

PÉREZ, D. J.; OKADA, E.; DE GERÓNIMO, E.; MENONE, M. L.; APARICIO, V. C.; COSTA, J. L. Spatial and temporal trends and flow dynamics of glyphosate and other pesticides within an agricultural watershed in Argentina. **Environmental toxicology and chemistry**, v. 36, n. 12, p. 3206-3216, 2017.

PERNAK, J.; NIEMCZAK, M.; GISZTER, R.; SHAMSHINA, J. L.; GURAU, G.; COJOCARU, O. A.; ROGERS, R. D. Glyphosate-based herbicidal ionic liquids with increased efficacy. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 2, n. 12, p. 2845-2851, 2014.

PESCOD, M. B. Wastewater treatment and use in agriculture. Food and Organization (FAO). Irrigation and drainage paper, n.47. Roma, 1992. 125p.

PINHO, E. A. DA S.; FERREIRA, L. F. R.; AMÉRICO-PINHEIRO, J. H. P.; TORRES, N. H. TRATAMENTO de esgoto sanitário contendo micropoluentes no Brasil: revisão. **Bioenergia em Revista: Diálogos**, p. 46, 2018.

POIGER, T.; BUERGE, I. J.; BÄCHLI, A.; MÜLLER, M. D.; BALMER, M. E. Occurrence of the herbicide glyphosate and its metabolite AMPA in surface waters in Switzerland determined with on-line solid phase extraction LC-MS/MS. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 2, p. 1588-1596, 2017.

PORTIER, Christopher J.; CLAUSING, Peter. Re: Tarazona et al.(2017): Glyphosate toxicity and carcinogenicity: a review of the scientific basis of the European Union assessment and its differences with IARC. **Archives of toxicology**, v. 91, n. 9, p. 3195-3197, 2017.

POSADAS, E.; DEL MAR MORALES, M.; GOMEZ, C.; ACIÉN, F. G.; MUÑOZ, R. Influence of pH and CO₂ source on the performance of microalgae-based secondary domestic wastewater treatment in outdoors pilot raceways. **Chemical Engineering Journal**, v. 265, p. 239-248, 2015.

RAMWELL, C. T.; KAH, M.; JOHNSON, P. D. Contribution of household herbicide usage to glyphosate and its degradate aminomethylphosphonic acid in surface water drains. **Pest management science**, v. 70, n. 12, p. 1823-1830, 2014.

RENDÓN-VON OSTEN, Jaime; DZUL-CAAMAL, Ricardo. Glyphosate residues in groundwater, drinking water and urine of subsistence farmers from intensive agriculture localities: a survey in Hopelchén, Campeche, Mexico. **International journal of environmental research and public health**, v. 14, n. 6, p. 595, 2017.

RIBEIRO, A. R.; NUNES, O. C.; PEREIRA, M. F.; SILVA, A. M. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. **Environment International**, v. 75, p. 33-51, 2015.

RICHARD, S.; MOSLEMI, S.; SIPAHUTAR, H.; BENACHOUR, N.; SERALINI, G. E. Differential effects of glyphosate and roundup on human placental cells and aromatase. **Environmental health perspectives**, v. 113, n. 6, p. 716, 2005.

RISSOLI, R. Z.; ABDALLA, F. C.; COSTA, M. J.; RANTIN, F. T.; MCKENZIE, D. J.; KALININ, A. L. Effects of glyphosate and the glyphosate based herbicides Roundup Original® and Roundup Transorb® on respiratory morphophysiology of bullfrog tadpoles. **Chemosphere**, v. 156, p. 37-44, 2016.

RIVOIRA, L.; APPENDINI, M.; FIORILLI, S.; ONIDA, B.; DEL BUBBA, M.; BRUZZONITI, M. C. Functionalized iron oxide/SBA-15 sorbent: investigation of adsorption

performance towards glyphosate herbicide. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 21, p. 21682-21691, 2016.

ROBERTS, T. R. **Metabolic pathways of agrochemicals: herbicides and plant growth regulators**. Royal Society of Chemistry, 1998.

RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; RICART, M.; KÖCK-SCHULMEYER, M.; GUASCH, H.; BONNINEAU, C.; PROIA, L.; BARCELÓ, D. Pharmaceuticals and pesticides in reclaimed water: efficiency assessment of a microfiltration–reverse osmosis (MF–RO) pilot plant. **Journal of hazardous materials**, v. 282, p. 165-173, 2015.

ROJAS, R.; MORILLO, J.; USERO, J.; VANDERLINDEN, E.; EL BAKOURI, H. Adsorption study of low-cost and locally available organic substances and a soil to remove pesticides from aqueous solutions. **Journal of Hydrology**, v. 520, p. 461-472, 2015.

RONA, M.; LEV, O.; GVIRTZMAN, H. Optimal Remediation Scheme for a Wastewater Recharge Site: Contaminants Fate and Transport Model. **Groundwater**, 2017.

RONCO, A. E.; MARINO, D. J. G.; ABELANDO, M.; ALMADA, P.; APARTIN, C. D. Water quality of the main tributaries of the Paraná Basin: glyphosate and AMPA in surface water and bottom sediments. **Environmental monitoring and assessment**, v. 188, n. 8, p. 458, 2016.

RUIZ-TOLEDO, J.; CASTRO, R.; RIVERO-PÉREZ, N.; BELLO-MENDOZA, R.; SÁNCHEZ, D. Occurrence of glyphosate in water bodies derived from intensive agriculture in a tropical region of southern Mexico. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 93, n. 3, p. 289-293, 2014.

RULFF, R.; SCHRÖDL, W.; BASIOUNI, S.; KRÜGER, M. Biochemical investigations and glyphosate detection in Downer cow syndrome. **Int J Eng Res Gen Sci**, v. 7, p. 1548-1553, 2016.

SAITÚA, H.; GIANNINI, F.; PADILLA, A. P. Drinking water obtaining by nanofiltration from waters contaminated with glyphosate formulations: process evaluation by means of toxicity tests and studies on operating parameters. **Journal of hazardous materials**, v. 227, p. 204-210, 2012.

SALMAN, J. M.; ABID, F. M.; MUHAMMED, A. A. Batch study for pesticide glyphosate adsorption onto palm oil fronds activated carbon. **Asian Journal of Chemistry**, v. 24, n. 12, p. 5646, 2012.

SALMAN, J. M.; KADHIM, A. J. Removal of glyphosate from aqueous solution: Batch adsorption onto F-300 commercial activated carbon. **Journal of Al-Nisour University College**, v. 1, n. 1, 2017.

SAMSEL, A.; SENEFF, S. Glyphosate pathways to modern diseases V: Amino acid analogue of glycine in diverse proteins. **J. Biol. Phys. Chem**, v. 16, p. 9-46, 2016.

SANCHÍS, J.; KANTIANI, L.; LLORCA, M.; RUBIO, F.; GINEBREDA, A.; FRAILE, J.; FARRÉ, M. Determination of glyphosate in groundwater samples using an ultrasensitive immunoassay and confirmation by on-line solid-phase extraction followed by liquid

chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 402, n. 7, p. 2335-2345, 2012.

SÃO PAULO (Município). Lei nº 16.174, de 22 de abril de 2015. Estabelece regramento e medidas para fomento ao reúso de água para aplicações não potáveis, oriundas do polimento do efluente final do tratamento de esgoto, de recuperação de água de chuva, da drenagem de recintos subterrâneos e de rebaixamento de lençol freático e revoga a Lei Municipal nº 13.309/2002, no âmbito do Município de São Paulo e dá outras providências. Diário Oficial [do] Município de São Paulo, São Paulo, SP, 23 de abr. 2015.

SARKAR, SUMIT; DAS, RATAN. PVP capped silver nanocubes assisted removal of glyphosate from water—A photoluminescence study. **Journal of hazardous materials**, v. 339, p. 54-62, 2017.

SCHRÜBBERS, L. C.; VALVERDE, B. E.; STROBEL, B. W.; CEDERGREEN, N. Glyphosate accumulation, translocation, and biological effects in *Coffea arabica* after single and multiple exposures. **European Journal of Agronomy**, v. 74, p. 133-143, 2016.

SCHÜTTE, G.; ECKERSTORFER, M.; RASTELLI, V.; REICHENBECHER, W.; RESTREPO-VASSALLI, S.; RUOHONEN-LEHTO, M.; MERTENS, M. Herbicide resistance and biodiversity: agronomic and environmental aspects of genetically modified herbicide-resistant plants. **Environmental Sciences Europe**, v. 29, n. 1, p. 5, 2017.

SCRIBNER, E.; BATTAGLIN, W. A.; GILLIOM, R. J.; MEYER, M. T. **Concentrations of glyphosate, its degradation product, aminomethylphosphonic acid, and glufosinate in ground-and surface-water, rainfall, and soil samples collected in the United States, 2001-06**. Geological Survey (US), 2007.

SEN, K.; MONDAL, N. K.; CHATTORAJ, S.; DATTA, J. K. Statistical optimization study of adsorption parameters for the removal of glyphosate on forest soil using the response surface methodology. **Environmental Earth Sciences**, v. 76, n. 1, p. 22, 2017.

SENEFF, S.; ORLANDO, L. F. Is Glyphosate a Key Factor in Mesoamerican Nephropathy. **J Environ Anal Toxicol**, v. 7, n. 542, p. 2161-0525.1000542, 2018.

SEYHI, B.; DROGUI, P.; GORTARES-MOROYOQUI, P.; ESTRADA-ALVARADO, M. I.; ALVAREZ, L. H. Adsorption of an organochlorine pesticide using activated carbon produced from an agro-waste material. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 89, n. 12, p. 1811-1816, 2014.

SHEHATA, A. A.; , SCHRÖDL, W.; SCHLEDORN, P.; KRÜGER, M. Distribution of glyphosate in chicken organs and its reduction by humic acid supplementation. **The Journal of Poultry Science**, v. 51, n. 3, p. 333-337, 2014.

SI, Y. B.; XIANG, Y.; TIAN, C.; SI, X. Y.; ZHOU, J.; ZHOU, D. M. Complex interaction and adsorption of glyphosate and lead in soil. **Soil and Sediment Contamination: An International Journal**, v. 22, n. 1, p. 72-84, 2013.

SILVA, V.; MONTANARELLA, L.; JONES, A.; FERNÁNDEZ-UGALDE, O.; MOL, H. G.; RITSEMA, C. J.; GEISSEN, V. Distribution of glyphosate and aminomethylphosphonic acid

(AMPA) in agricultural topsoils of the European Union. **Science of the Total Environment**, 2017.

SKEFF, W.; NEUMANN, C.; SCHULZ-BULL, D. E. Glyphosate and AMPA in the estuaries of the Baltic Sea method optimization and field study. **Marine pollution bulletin**, v. 100, n. 1, p. 577-585, 2015.

SRIVASTAVA, P. K.; PARIHAR, P.; SINGH, R.; PRASAD, S. M. The Risk Associated with the Xenobiotics Released Through Wastewater Reuse. In: **Plant Responses to Xenobiotics**. Springer, Singapore, 2016. p. 273-292.

SWANSON, N. L.; LEU, A.; ABRAHAMSON, J.; WALLET, B. Genetically engineered crops, glyphosate and the deterioration of health in the United States of America. **Journal of Organic Systems**, v. 9, n. 2, p. 6-37, 2014.

STANFORD, B. D.; BECKER, W. C.; DEBROUX, J. F.; ISHII, S. K.; KHAN, S. J.; KHUNJAR, W. O. Planning for Direct Potable Reuse: Operational Aspects of an Integrated Drinking Water System. **Water supply**, v. 1, n. 2, p. 3A, 2016.

STEINMANN, H. H.; DICKEDUISBERG, M.; THEUVSEN, L. Uses and benefits of glyphosate in German arable farming. **Crop Protection**, v. 42, p. 164-169, 2012.

STRUGER, J.; VAN STEMPVOORT, D. R.; BROWN, S. J. Sources of aminomethylphosphonic acid (AMPA) in urban and rural catchments in Ontario, Canada: Glyphosate or phosphonates in wastewater?. **Environmental pollution**, v. 204, p. 289-297, 2015.

TANG, T.; BOËNNE, W.; DESMET, N.; SEUNTJENS, P.; BRONDERS, J.; VAN GRIENSVEN, A. Quantification and characterization of glyphosate use and loss in a residential area. **Science of the Total Environment**, v. 517, p. 207-214, 2015.

TORSTENSSON, L.; BÖRJESSON, E.; STENSTRÖM, J. Efficacy and fate of glyphosate on Swedish railway embankments. *Pest Management Science*, p. 881–886, 2005.

TZASKOS, D. F.; MARCOVICZ, C.; DIAS, N. M. P.; ROSSO, N. D. Development of sampling for quantification of glyphosate in natural waters. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 36, n. 4, p. 399-405, 2012.

USEPA, U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring Systems Laboratory Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, 1993.

VAN BRUGGEN, A. H. C.; HE, M. M.; SHIN, K.; MAI, V.; JEONG, K. C.; FINCKH, M. R.; MORRIS, J. G. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. **Science of The Total Environment**, v. 616, p. 255-268, 2018.

VAN STEMPVOORT, D. R.; SPOELSTRA, J.; SENGER, N. D.; BROWN, S. J.; POST, R.; STRUGER, J. Glyphosate residues in rural groundwater, Nottawasaga River Watershed, Ontario, Canada. **Pest management science**, v. 72, n. 10, p. 1862-1872, 2016.

WARD, E. M. Glyphosate Use and Cancer Incidence in the Agricultural Health Study: An Epidemiologic Perspective. 2017.

WHO - World Health Organization. The WHO Guidelines for the Safe Use of Wastewater, Excreta and Greywater. 2006.

WHO - World Health Organization. The WHO Recommended Classification of Pesticides by Hazard. 2009. Disponível em: <http://www.who.int/ipcs/publications/pesticides_hazard_2009.pdf?ua=1>. Acessado em: 20 dez 2016.

WHO - World Health Organization. The WHO Guidelines for drinking-water quality. **WHO chronicle**, v. 38, n. 4, p. 104-8, 2011. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/9789241548151_toc.pdf>. Acessado em: 20 dez 2016.

WHO - World Health Organization. Potable reuse: guidance for producing safe drinking-water. 2017. Disponível em: <<http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/258715/9789241512770-eng.pdf;jsessionid=061432CFC1E13AB92AF8A57890DA325C?sequence=1>>. Acessado em 20 abr 2018.

WHO - World Health Organization. Global status report on water safety plans: a review of proactive risk assessment and risk management practices to ensure the safety of drinking-water. 2017. Disponível em: <<http://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/255649/WHO-FWC-WSH-17.03-eng.pdf?sequence=1>>. Acessado em: 20 abr 2018.

XING, B.; CHEN, H.; ZHANG, X. Kinetics of glyphosate degradation in glyphosate wastewater over nitrogen-doped activated carbon catalyst in an upflow fixed bed reactor. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 120, n. 1, p. 95-107, 2017.

YU, J.; JALALUDIN, A.; HAN, H.; CHEN, M.; SAMMONS, R. D.; POWLES, S. B. Effect of effluent organic matter on the adsorption of perfluorinated compounds onto activated carbon. **Journal of hazardous materials**, v. 225, p. 99-106, 2012.

YU, Q.; JALALUDIN, A.; HAN, H.; CHEN, M.; SAMMONS, R. D.; POWLES, S. B. Evolution of a double amino acid substitution in the 5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase in *Eleusine indica* conferring high-level glyphosate resistance. **Plant physiology**, v. 167, n. 4, p. 1440-1447, 2015.

YUAN, J.; DUAN, J.; SAINT, C. P.; MULCAHY, D. Removal of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from synthetic water by nanofiltration. **Environmental technology**, p. 1-9, 2017.

ZHANG, C.; WOHLHUETER, R.; ZHANG, H. Genetically modified foods: A critical review of their promise and problems. **Food Science and Human Wellness**, v. 5, n. 3, p. 116-123, 2016.

ZHAO, H.; TAO, K.; ZHU, J.; LIU, S.; GAO, H.; ZHOU, X. Bioremediation potential of glyphosate-degrading *Pseudomonas* spp. strains isolated from contaminated soil. **The Journal of general and applied microbiology**, v. 61, n. 5, p. 165-170, 2015.

ZHAO, Y.; WENDLING, L. A.; WANG, C.; PEI, Y. Use of Fe/Al drinking water treatment residuals as amendments for enhancing the retention capacity of glyphosate in agricultural soils. **Journal of Environmental Sciences**, v. 34, p. 133-142, 2015.

ZHOU, C. R.; LI, G. P.; JIANG, D. G. Study on behavior of alkalescent fiber FFA-1 adsorbing glyphosate from production wastewater of glyphosate. **Fluid Phase Equilibria**, v. 362, p. 69-73, 2014.

ZHOU, Y.; ZHANG, L.; CHENG, Z. Removal of organic pollutants from aqueous solution using agricultural wastes: a review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 739-762, 2015.

ZIETZSCHMANN, F.; ALTMANN, J.; HANNEMANN, C.; JEKEL, M. Lab-testing, predicting, and modeling multi-stage activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. **Water research**, v. 83, p. 52-60, 2015.

ZIETZSCHMANN, F.; STÜTZER, C.; JEKEL, M. Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater—aligning breakthrough curves and capacities. **Water research**, v. 92, p. 180-187, 2016.

ANEXO I: Resultados para a concentração de glifosato remanescente

| Descrição | Proposta Ano | Tipo | Nome | Resultado | Unidade |
|-----------|--------------|--------------|-----------|-----------|---------|
| 0 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 79,5 | mg/L |
| 1 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 60,5 | mg/L |
| 2 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 32 | mg/L |
| 3 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 48,5 | mg/L |
| 4 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 34 | mg/L |
| 5 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 65,5 | mg/L |
| 6 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 39 | mg/L |
| 7 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 62,5 | mg/L |
| 8 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 33 | mg/L |
| 9 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 61 | mg/L |
| 10 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 36 | mg/L |
| 11 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 41 | mg/L |
| 12 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 44,5 | mg/L |
| 13 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 48,5 | mg/L |
| 14 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 43,5 | mg/L |
| 15 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 57,5 | mg/L |
| 16 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 61 | mg/L |
| 17 | 2018 | Água Tratada | Glifosato | 60,5 | mg/L |

0: Amostra controle;

1 – 17: Ensaios experimentais.