



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS



# DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA GLIFOSATO POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO $H_2O_2/UV$

ANDREIA AZEVEDO HERINGER

Rio de Janeiro

2019

# Degradação do Herbicida Glifosato por Processo Oxidativo Avançado $H_2O_2/UV$

**Andreia Azevedo Heringer**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador(a):

Lídia Yokoyama, D.Sc.

Rio de Janeiro - RJ

Novembro de 2019

## FICHA CATALOGRÁFICA

A546d Azevedo Heringer , Andreia  
Degradação do Herbicida Glifosato por Processo  
Oxidativo Avançado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV / Andreia Azevedo  
Heringer . -- Rio de Janeiro, 2019.  
113 f.

Orientadora: Lídia Yokoyama.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós  
Graduação em Engenharia de Processos Químicos e  
Bioquímicos, 2019.

1. Glifosato. 2. Processos Oxidativos Avançados.  
3. Processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. 4. Ecotoxicidade. 5. Euruca s. e  
Lactuca s. . I. Yokoyama, Lídia, orient. II. Título.

# DEGRADAÇÃO DO HERBICIDA GLIFOSATO POR PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

**ANDREIA AZEVEDO HERINGER**

Dissertação de mestrado submetida ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

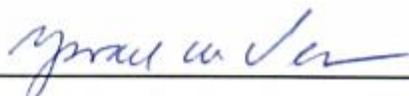
Rio de Janeiro, 26 de novembro de 2019.



\_\_\_\_\_  
Lídia Yokoyama, D.Sc. – EQ/UFRJ (Orientadora)



\_\_\_\_\_  
Magali Christe Cammarota, D.Sc – EQ/UFRJ



\_\_\_\_\_  
Ysrael Marrero Vera, D.Sc – CETEM

Dedico esta dissertação ao meu marido, Gabriel Negreira, por ser minha inspiração de amor à ciência e aos meus pais e irmãos, por todo carinho e apoio que me deram durante minha vida.

## Agradecimentos

Sou grata pelas escolhas que fiz e pelas pessoas que me auxiliaram a chegar até este momento. Agradeço primeiramente aos meus pais que, desde menina alimentaram meus sonhos, me dizendo que eu poderia chegar onde queria, bastava que eu fosse à luta e corresse atrás daquilo que queria. Sou imensamente grata ao meu pai, por um dia aos meus dez anos ao me ouvir falando que um dia faria um mestrado e um doutorado, com um semblante de orgulho me disse: “vai mesmo, minha filha”. Sou grata por ter crescido com uma mãe tão batalhadora, que me ensinou a nunca desanimar perante as dificuldades da vida.

Além daqueles que me deram a vida, agradeço àqueles que comigo cresceram, meus irmãos, nos quais me protegeram, me incentivaram e me deram e me dão apoio incondicional todos os dias. Agradeço às minhas avós de sangue, Delcy e Helena e minha avó do coração, Nilda, que assim como minha mãe, são meus grandes exemplos de resistência. Eu as admiro e procuro me espelhar em vocês.

Agradeço aos meus amigos de infância: Rodrigo, Taiane, Angélica, Luísa e Melissa, que, apesar da distância, sempre estiveram comigo, me fazendo lembrar o quanto é bom ter pessoas que nos amam e nos querem bem ao nosso entorno. A amizade de vocês é essencial na minha vida e, nos momentos de dificuldades, sempre me lembrava dos nossos bons momentos para buscar sempre estar bem para poder estar com vocês em breve.

No ano de 2019 tive o presente de ter uma irmã na minha vida, na qual dividiu momentos importantes comigo e que me ensinou muito através de sua força. Thais Silva, sou grata por você ter estado comigo durante todo esse ano, essa conquista é por ter tido você ao meu lado.

Aos meus amigos do IOC-Fiocruz, sou grata por todos os momentos de diversão e sabedoria compartilhados. Obrigada Yara, Tempone, Dilene, Violeta e David. Juntos dividimos boas risadas e grandes marcos da vida um dos outros.

Agradeço ao Rinaldo Luz, meu orientador da graduação, o qual me incentivou a buscar coisas maiores na minha vida e me abriu oportunidades para viver aquilo que eu

sonhava. Agradeço a minha orientadora e amiga, Lídia Yokoyama, que me abriu os braços para receber as minhas ideias e as polir com seu conhecimento e experiências de vida.

Agradeço a família LabTare, que me deu a chance de crescer e me desenvolver. Tudo que sei é graças a cada um de vocês, que não mediram esforços para me ensinar e me fazer ver que eu poderia ser cada vez melhor. Um agradecimento especial aos meus amigos: Leandro, Jéssica, Everton, Filipe, Luciano, Nathália, Larissa, Sarah, Aline, Déborah e Maliu, que estarão eternamente na minha vida e no meu coração.

Além desses que ajudaram a tornar a minha jornada feliz e acolhedora, não posso deixar de citar àquele que caminha comigo nesta vida, o meu marido, Gabriel, a quem não tenho palavras para descrever tamanho amor e gratidão que sinto por tê-lo ao meu lado. Obrigada por todo seu apoio, carinho, partilha de sonhos, motivação e ensinamentos. Você foi essencial nesta jornada, na qual me ajudou a crescer emocionalmente e profissionalmente. Esta conquista é nossa.

Por fim, agradeço aos professores da Escola de Química que são grandes motivadores dos sonhos de todos os alunos que por este lugar passam. E, à CAPES pelo apoio financeiro.

## Epígrafe

“O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza dos seus sonhos”. (Eleanor Roosevelt)

## RESUMO

HERINGER, Andreia Azevedo. **Degradação do Herbicida Glifosato por Processo Oxidativo Avançado H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Resíduos de Glifosato (n-fosfometil glicina) tem sido identificados em águas de superfície de diferentes lugares da Europa, Estados Unidos e Brasil. Quando em contato com seres humanos, o glifosato pode gerar diversos tipos de problemas à saúde, tais como: câncer, problemas nos rins, autismo, Alzheimer, Parkinson e abortos. Nesse sentido, sua remoção do meio ambiente é de grande importância para a manutenção da saúde e do bem-estar de seres humanos. Os Processos Oxidativos Avançados (POA) têm se mostrado como uma alternativa viável para remoção de herbicidas em águas. Assim, no presente estudo, a viabilidade do emprego do POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV para degradação do herbicida em amostras sintéticas em escala de bancada foi avaliado. Além disso, a toxicidade crônica com duas espécies de plantas sob exposição a amostras tratadas foi investigada, tendo como resultado o tamanho radicular da semente, com o qual foi calculado o CEO e CENO em testes de comparações de médias. Variáveis do processo, como pH, concentração inicial de glifosato (50 mg/L) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram otimizadas com planejamento fatorial completo. Atingiu-se 77% de remoção do composto em pH 8,0, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial = 90 mg/L e 144 minutos de reação. Amostras pós-tratadas demonstraram uma redução de 25% e 50% da toxicidade quando comparada com amostras não tratadas em ambas as sementes. Em algumas amostras do ensaio de ecotoxicidade, o tamanho radicular ficou acima do controle, indicando uma provável hormese. A interferência das condições externas no ensaio de ecotoxicidade também foi analisada. Como resultado, constatou-se que a incubadora é essencial para diminuição da variabilidade sobre a germinação. Em adição, um maior tempo de contato sobre refrigeração da amostra com os reagentes de leitura do método de detecção, possibilitou uma quantificação precisa do herbicida em amostras pós-tratadas com o POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

**Palavras-chave:** Glifosato; POA; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV; Ecotoxicidade; *Euruca sativa*; *Lactuca sativa*.

## Abstract

HERINGER, Andreia Azevedo. **Glyphosate Herbicide Degradation by Advanced Oxidative Process H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV**. Dissertation (Master degree Program in Chemical and Biochemical Process Engineering) – Chemical School, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) residues were identified in superficial waters and groundwater in several places from Europe, United States and Brazil. When human being gets in touch with glyphosate, it can generate different health issues, such as: cancers, kidneys problems, autism, Alzheimer, Parkinson and miscarriages. In this way, its removal from environmental is a great concern to maintain human health and its well-being. Advanced Oxidative Processes (AOP) have been shown as a viable alternative in herbicides removal from waters. In this study, the viability of using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV AOP to promote Glyphosate degradation in synthetic water samples and in batch scale was assessed. Moreover, chronic toxicity was investigated with two plant species under exposure to treated samples. As a result, NOEC and LOEC was calculated by medians difference among radicular size of samples and control obtained from germination test. Process variables, such pH, C<sub>0</sub> Glyphosate (50 mg/L) and C<sub>0</sub> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> were optimized utilizing full factorial design. In summary, 77% of compound was removed in pH 8,0, initial H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 90 mg/L and 144 minutes of process reaction. Post-treated sample have exhibited a decrease of 25% and 50% in toxicity when compared with non-treated in both seeds. Some samples in ecotoxicity evaluation have presented a radicular size higher than control, indicating a probability of hormesis. The interference of external factors during germination was also assessed. As a result, it was shown that incubator is essential to decrease germination variability. Moreover, a longer time contact under refrigeration with sample and reactants from detection method have allowed a precise quantification of the herbicide in water post-treated with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV AOP.

**Keywords:** Glyphosate; AOP; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process; Ecotoxicity; *Euruca sativa*; *Lactuca sativa*.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 Defensivos Agrícolas: Vantagens e Desvantagens na sua utilização .....	19
2.1.1 Classificação dos Herbicidas: modo de ação e aplicação .....	22
2.2 Glifosato: Classificação, Mecanismo de Ação e Efeitos em Plantas .....	24
2.2.1 Usos diversos do Glifosato .....	26
2.2.2 Características Físico-Químicas do Glifosato .....	27
2.2.3 Detecção do glifosato em diferentes matrizes .....	29
2.2.4 Efeitos do Glifosato.....	35
2.2.5 Legislação .....	40
2.3 Tratamento de águas superficiais contaminadas por glifosato.....	42
2.3.1 Processos Oxidativos Avançados.....	43
2.4 Ecotoxicidade.....	49
2.4.1 Ecotoxicidade aplicada ao glifosato.....	51
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	53
3.1 Reagentes.....	54
3.2 Remoção de Glifosato em Reator H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	54
3.2.1 Testes preliminares .....	54
3.2.2 Planejamento Experimental.....	55
3.2.3 Métodos Analíticos .....	57
3.2.4 Quantificação do Glifosato: Preparo da Curva e Validação da Metodologia	58
3.3 Avaliação da Toxicidade .....	60
3.3.1 Determinação da Germinação e Análise dos dados.....	62
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	63

4.1	Validação da metodologia de detecção do glifosato .....	64
4.1.1	Aprimoramento do método de detecção .....	65
4.2	Testes preliminares .....	66
4.3	Identificação das variáveis estatisticamente significativas para o processo.....	68
4.3.1	Variáveis que influenciam a remoção do TOC .....	68
4.3.2	Variáveis que influenciam a remoção da DQO .....	75
4.4	Estudo da influência das variáveis e validação do modelo predito .....	79
4.4.1	pH.....	79
4.4.2	Concentração inicial de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	82
4.4.3	Concentração inicial do contaminante .....	84
4.5	Ensaio de toxicidade .....	85
5.	CONCLUSÃO .....	90
6.	Sugestões para trabalhos futuros .....	91
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	92

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Os dez municípios que mais fizeram uso de defensivos agrícolas em 2015 no Brasil (milhões de litros). .....	20
Figura 2 - Porcentagem monetária utilizada no emprego de defensivos agrícolas pelos tipos de culturas da safra do ano de 2017 no Brasil. ....	21
Figura 3 - Tipos de defensivos agrícolas usados na produção de 2017 no Brasil.....	21
Figura 4 - Detalhamento do mecanismo de ação do glifosato sobre planta daninha. ....	25
Figura 5 - Efeito do glifosato em plantas daninhas após 1 a 2 dias de sua aplicação. (A) <i>Brachiaria brizantha</i> apresentando amarelecimento e (B) <i>Sida cordifolia</i> com tecidos necrosados.....	26
Figura 6 - Dissociação do glifosato pelo pH .....	28
Figura 7 - Rotas de degradação do glifosato via processos bacterianos .....	30
Figura 8 - Mapa dos agrotóxicos detectados no Brasil.....	32
Figura 9 - Proposta de rota da reação entre glifosato e ninidrina na presença do molibdato de sódio.....	34
Figura 10 - Ciclo do Glifosato após uso em áreas de controle de plantas daninhas. ....	35
Figura 11 - Caminho teórico da degradação do glifosato .....	48
Figura 12 - Respostas dos ensaios de ecotoxicidade. ....	51
Figura 13 - Descrição da rota de trabalho .....	53
Figura 16 - Detalhamento do foto-reator cilíndrico de aço inoxidável.....	57
Figura 14 - Estrutura de banho de aquecimento para obtenção do roxo de <i>Ruhemann</i>	59
Figura 15 - Curva de calibração construída pelo método de Bhaskara e Nagaraja (2006) .....	59
Figura 17 - Placas com organismos testes, vedadas e preparadas para ensaio .....	61
Figura 18 - Diluição seriada da concentração do agente estressor.....	61
Figura 19 – Varredura no espectro de UV-vis pelo tempo no qual a amostra contendo 50 mg/L de glifosato ficou em contato com a luz UV por 180 minutos e pH = 8,0. ....	65
Figura 20 – Remoção de glifosato (A) e sua cinética de remoção (B) em diferentes processos: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e UV. Condições iniciais: glifosato = 50 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 60 mg/L e pH = 8,0.....	67

Figura 21 - Regressão linear para os valores obtidos e preditos do modelo gerado a partir do planejamento estatístico com a variável dependente TOC .....	70
Figura 22 - Gráfico de Pareto para variáveis e interações significativos, bem como seus respectivos efeitos - TOC .....	72
Figura 23 - Superfície de resposta para a interação pH*H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> predizendo o comportamento da remoção do TOC .....	73
Figura 24 - Superfície de resposta para a interação pH*Glifosato Inicial predizendo o comportamento da remoção do TOC .....	73
Figura 25 - Superfície de resposta para a interação H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *Glifosato Inicial predizendo o comportamento da remoção do TOC .....	74
Figura 26 - Regressão linear para os valores obtidos e preditos do modelo gerado a partir do planejamento estatístico com a variável dependente DQO .....	77
Figura 27 - Gráfico de Pareto para variáveis e interações significativas, bem como seus respectivos efeitos - DQO .....	78
Figura 28 - Superfície de resposta para a interação pH*Glifosato inicial predizendo o comportamento da DQO .....	79
Figura 29 – (A) Degradação do glifosato, (A') cinética de degradação do glifosato, (B) Remoção de TOC em diferentes pH (4,4, 6,2, e 8,0). Condições iniciais: Glifosato = 50 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 60 mg/L .....	80
Figura 30 - (A) Degradação do glifosato, (A') cinética de degradação do glifosato, (B) Remoção de TOC e (C) Remoção de DQO em diferentes doses de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (60, 90 e 180 mg/L). Condições iniciais: Glifosato = 50 mg/L e pH 8,0 .....	83
Figura 31 – Remoção de TOC e DQO. Condições iniciais: Glifosato = 100 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 90 mg/L e pH = 8,0 .....	84
Figura 32 - Germinação da semente <i>Lactuca sativa</i> em incubadora e em condições ambientais não controladas .....	86
Figura 33 - Resultado do ensaio de germinação, em incubadora, das sementes (a) <i>Lactuca sativa</i> e (b) <i>Euruca sativa</i> antes e depois do tratamento com o POA H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV. Condições iniciais do tratamento: glifosato = 50 mg/L, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 60 mg/L e pH = 8,0. Em incubadora .....	88

Figura 34 - Curvas de calibração da metodologia de Bhaskara e Nagaraja (2006) de 0,1 a 3,5 mg/L em (a) pH 4,4; (b) pH 6,2; e (c) pH 8,0. ....	103
Figura 35 - Varredura na concentração de 3,0 mg/L de glifosato padrão descontando o branco em pH 4,4. (a) varredura completa; e (b) aproximação de 370 - 700 nm. ....	104
Figura 36 - Varredura na concentração de 3,0 mg/L de glifosato padrão descontando o branco em pH 6,2. (a) varredura completa; e (b) aproximação de 370 - 700 nm. ....	104
Figura 37 - Varredura na concentração de 3,0 mg/L de glifosato padrão descontando o branco em pH 8,0. (a) varredura completa; e (b) aproximação de 370 - 700 nm. ....	105
Figura 38 - Leitura das amostras das condições de teste $C_0$ Glifosato = 50 mg/L, $C_0$ $H_2O_2$ = 60 mg/L, pH = 8,0. B = Branco. ....	106
Figura 39 - Teste de Dunnett para amostra não tratada de L. sativa .....	107
Figura 40 - Testes de Dunnett, Bonferroni e Williams para amostra pós-tratada de L. sativa .....	108
Figura 41 - Testes de Dunnett, Bonferroni e Williams para amostra não tratada de E. sativa .....	109
Figura 42 - Testes de Dunnett, Bonferroni e Williams para amostra pós-tratada de E. sativa .....	110
Figura 43 - Remoção de DQO em diferentes pH (4,4, 6,2, e 8,0). Condições iniciais: Glifosato = 50 mg/L, $H_2O_2$ = 60 mg/L. ....	111
Figura 44 - Pico de absorção da técnica de quantificação do herbicida glifosato reportado pelos autores Bhaskara e Nagaraja (2006) .....	112

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 - Classificação de Herbicidas quanto ao modo de aplicação e mecanismo de funcionamento.....	24
Tabela 2 - Dosagem de glifosato (L/Ha) em cultivos brasileiros.....	27
Tabela 3 - Ocorrências reportadas na literatura do glifosato em águas de superfície e subterrâneas .....	31
Tabela 4 - Ocorrência do glifosato em metrópoles brasileiras.....	33
Tabela 5 - Ocorrências de glifosato em urina de animais terrestres e humanos.....	38
Tabela 6 – Limite Máximo de Resíduo para pesticida em alimentos no Brasil.....	41
Tabela 7 - Limites tolerados em águas no Brasil.....	42
Tabela 8 - Espécies oxidativas e seus respectivos potenciais de redução .....	44
Tabela 9 - Trabalhos que investigaram a remoção de glifosato por H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV .....	47
Tabela 10 – Condições para realização do planejamento experimental .....	56
Tabela 11 - Descrição dos métodos analíticos.....	58
Tabela 12 - Concentrações de glifosato em cada diluição das amostras empregadas na avaliação da toxicidade com as sementes de <i>E. sativa</i> e <i>L. sativa</i> .....	62
Tabela 13 - Dados de validação da metodologia de detecção.....	64
Tabela 14 - Resposta do Planejamento Estatístico empregado para estudo da remoção de TOC em amostras contendo diferentes concentrações de glifosato .....	69
Tabela 15 - Análise de Variância (ANOVA) para planejamento experimental – TOC ....	70
Tabela 16 - Cálculo dos efeitos dos fatores e interações na resposta TOC: Coeficiente, Erro Padrão e Efeito (T(2)).....	71
Tabela 17 - Resposta do Planejamento Estatístico empregado para estudo da remoção de DQO em amostras contendo diferentes concentrações de glifosato.....	76
Tabela 18 - Análise de Variância (ANOVA) para planejamento experimental - DQO ....	77

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

•OH	Radical Hidroxila
AChe	Acetilcolinesterase
AMPA	Ácido aminometilfosfônico
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
CCE	Comunidade Econômica Europeia
CG/EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa
CLAE	Cromatografia líquida de alta eficiência
CO <sub>2</sub>	Gás Carbônico
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E <sub>H</sub> <sup>o</sup>	Potencial Oxidativo
EPSP	Enolpiruvil-shiquimato-fosfato sintase
ERO	Espécie reativa de oxigênio
ETA	Estação de Tratamento de Águas
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FS I	Fotossistema I
FS II	Fotossistema II
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de Hidrogênio
LD <sub>50</sub>	Concentração letal para 50% da população
LMR	Limite Máximo de Resíduo
POA	Processo Oxidativo Avançado
POEA	Polioxietilenoamina
Prottox	Protoporfirogênio oxidase
SISAGUA	Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade de Água para Consumo Humano
TDAH	Transtorno de Déficit de Atenção com Hiperatividade
TOC	Carbono orgânico total
USEPA	<i>United State Environmental Protection Agency</i>
UV	Ultravioleta
UV-VIS	Ultravioleta visível

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A qualidade de vida ao redor do mundo foi significativamente aprimorada devido ao uso de pesticidas na agricultura e em ambientes urbanos com o passar dos anos. Contudo, o uso indiscriminado desses produtos levou ao crescimento de doenças relacionadas a mutagênese e conseqüente adaptação dos respectivos vetores. Além disso, já é notório o aumento da concentração de pesticidas em águas superficiais e subterrâneas que podem inviabilizar o consumo humano se tratadas de forma ineficaz.

O Glifosato (n-fosfometil glicina), por ser um pesticida do tipo herbicida pós-emergente e sistêmico, tem sido largamente utilizado ao redor do mundo desde 1973 devido a sua característica não-seletiva no controle de ervas daninhas (CARNEIRO et al., 2015). Resíduos de glifosato têm sido identificados em águas de superfície de diferentes lugares da Europa, Estados Unidos e Brasil devido ao seu uso prolongado no controle de plantas daninhas (GRIGORI, 2019; PRIMOST et al., 2017; VAN DER BRUGGEN; LEJON; VANDECASTEELE, 2003). Ainda, através de sua aplicação em diversos tipos de cultivo, algumas plantas adquiriram resistência a esta substância, o que gerou a necessidade de aumentos em sua dosagem nas plantações (CARNEIRO et al., 2015). Além disso, é possível que resíduos de glifosato persistam nos corpos d'água por um período que possam causar problemas aos organismos vivos aquáticos (YADAV; KAUR; KAUR, 2017). Herbicidas compostos por glifosato foram avaliados em estudos ecotoxicológicos, onde os resultados mostraram correlações entre estes e o aparecimento de diversos tipos de câncer, problemas nos rins, Transtorno de Déficit de Atenção e Hiperatividade (TDAH), autismo, Alzheimer, Parkinson, abortos, problemas dermatológicos e respiratórios (ALEJANDRA PAGANELLI, VICTORIA GNAZZO, HELENA ACOSTA, SILVIA L. LOPEZ, 2010; VAN BRUGGEN et al., 2018)

O glifosato é permitido no Brasil e sua concentração limite para águas potáveis é de 500 µg/L (Anexo XX da PCR-5/2017). Concentrações de glifosato acima dos limites legais foram detectadas 8 vezes no Brasil e 7.952 vezes na Europa até o ano de 2018 (GRIGORI, 2019). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) estabelece o limite de 700 µg/L em água potável (EPA, 2009). A Comunidade Econômica

Europeia (CCE) indica limites para pesticidas individuais de 0,1 µg/mL, no entanto a concentração total não deve ultrapassar 0,5 µg/mL (EEC, 1998).

Neste cenário, visando o tratamento de águas contaminadas por pesticidas, diversos tipos de tecnologias têm sido investigados. Técnicas como separação por membranas, adsorção por carvão ativado e filtração em filtros de areia, considerados como não-destrutivos, necessitam de pós tratamento de correntes mais concentradas em poluente ou da disposição final do material adsorvente e resíduos sólidos (ASSALIN et al., 2010). Processos biológicos normalmente não são utilizados para esta finalidade, uma vez que pesticidas podem dificultar a adaptação dos microrganismos e minimizar a eficiência do processo (ASSALIN et al., 2010). Os Processos Oxidativos Avançados (POA), entretanto, têm sido indicados como uma alternativa eficaz na degradação de pesticidas, tanto em águas de abastecimento quanto em águas residuárias (ASSALIN et al., 2010).

Os POA são tecnologias baseadas na geração de radicais livres para promover a degradação de compostos orgânicos de maneira não-seletiva. A oxidação da matéria orgânica ocorre através da ação desses radicais, cujo objetivo é a mineralização e geração de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O. Quando não se atinge a degradação completa dos compostos orgânicos, os POA podem ser empregados como pré-tratamento para processos físico-químicos e/ou biológicos (DA FONSECA ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006). No caso de POA que utilizam H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV para degradação do glifosato, percentuais de até 70% são reportados (MANASSERO et al., 2010). Outros trabalhos utilizando a mesma técnica demonstram que, além de fácil aplicação e operação, esta é uma alternativa vantajosa na degradação e remoção do herbicida em águas (LUND-HOIE, KARE; FRIESTAD, 1986).

Como desvantagens dos POA, a degradação incompleta de certos compostos orgânicos pode levar a formação de intermediários tóxicos (GROTE, 2012). Neste caso, a ecotoxicidade é um importante parâmetro dos processos de tratamento por ser uma resposta biológica à monitoração ambiental (JUNGES et al., 2013). Esses bioensaios podem ser conduzidos com sementes diversas (alface, *Lactuca sativa*, e rúcula, *Eruca sativa*) de baixo custo e bastante sensíveis ao glifosato (Brito-Pelegrini et al., 2007; Nascimento et al., 2015; Fantin et al., 2009 e Rebessi et al., 2011).

O presente trabalho tem como objetivo geral a avaliação do POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV na degradação do herbicida glifosato presente em solução sintética em escala de bacada no aspecto da viabilidade técnica e ecotoxicológica do processo. Como objetivos específicos, destacam-se:

- Identificar parâmetros operacionais estatisticamente significativos em planejamento experimental do POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV para a degradação do glifosato;
- Comparar cenários otimizados para cada parâmetro na degradação do herbicida glifosato;
- Estudar o efeito tóxico do glifosato de antes e depois do tratamento proposto a partir de ensaios com sementes *Euruca sativa* (rúcula) e *Lactuca sativa* (alface).

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

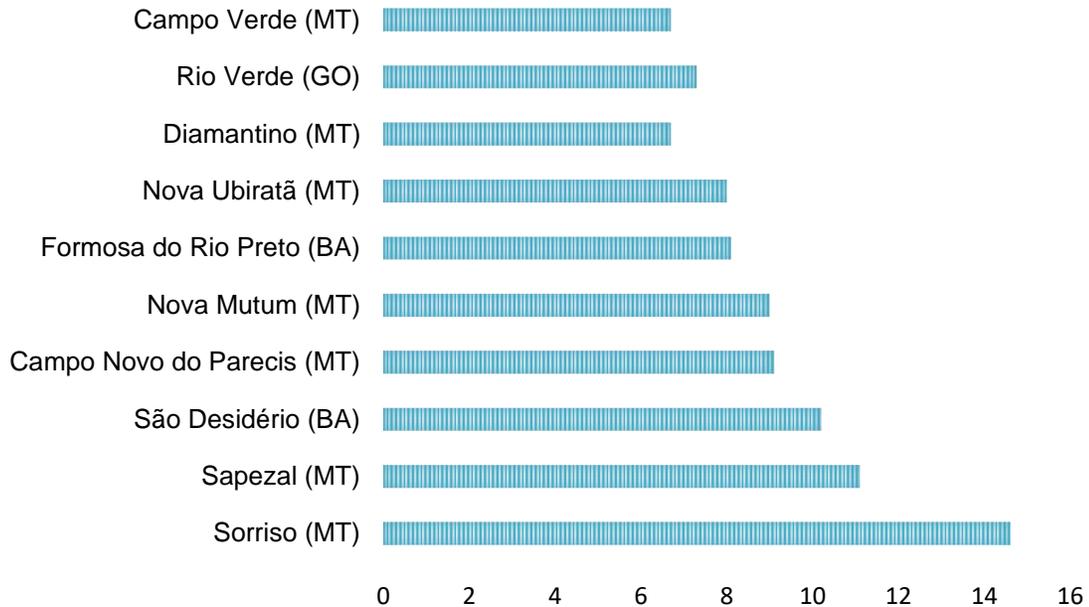
### **2.1 Defensivos Agrícolas: Vantagens e Desvantagens na sua utilização**

Defensivos agrícolas são produtos químicos ou biológicos usados em lavouras para prevenir a proliferação de pragas (fungos, ácaros, bactérias, vírus, nematoides, insetos e plantas daninhas) que podem prejudicar o plantio. São conhecidos por diferentes denominações, tais como: pesticidas, praguicidas, agrotóxicos ou ainda produtos fitossanitários (SILVA et al. , 2012).

O uso de defensivos agrícolas no agronegócio tomou maiores proporções devido a sua efetividade no combate a pragas, uma vez que estas prejudicam as safras e diminuem a produção, acarretando na diminuição da disponibilidade de alimentos no mercado o que leva a um aumento no valor dos produtos e menor lucratividade sobre as safras (SINDIVEG, 2017). Alves Filho (2002) também explicita que a utilização de pesticidas é vantajosa devido a produção de alimentos mais segura e por serem medidas mais rápidas e eficazes no controle de pragas.

O Brasil é o sétimo país que mais consome defensivos agrícolas por hectare de terra no mundo e o décimo terceiro que mais emprega por produção (SINDIVEG, 2017). Dos dez municípios brasileiros que mais utilizaram pesticidas em 2015, sete se concentram no Mato Grosso (Figura 1).

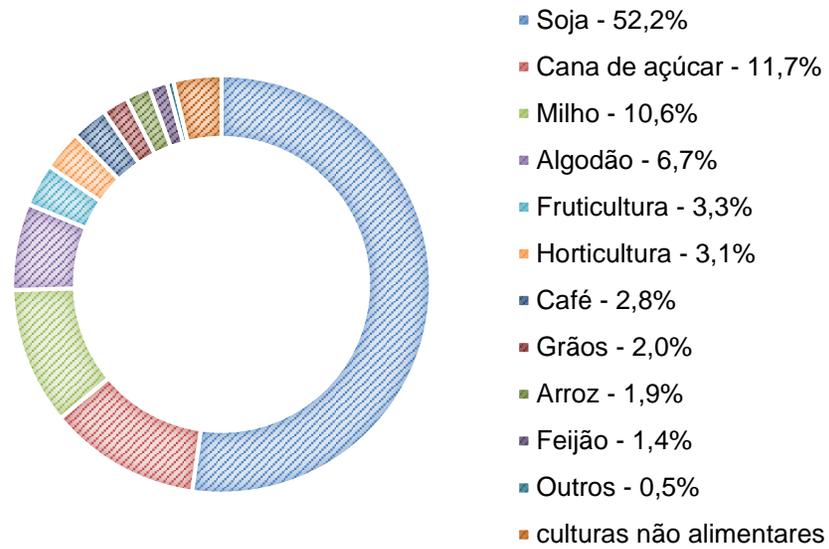
**Figura 1 - Os dez municípios que mais fizeram uso de defensivos agrícolas em 2015 no Brasil (milhões de litros).**



**Fonte: PIGNATI et al. (2017)**

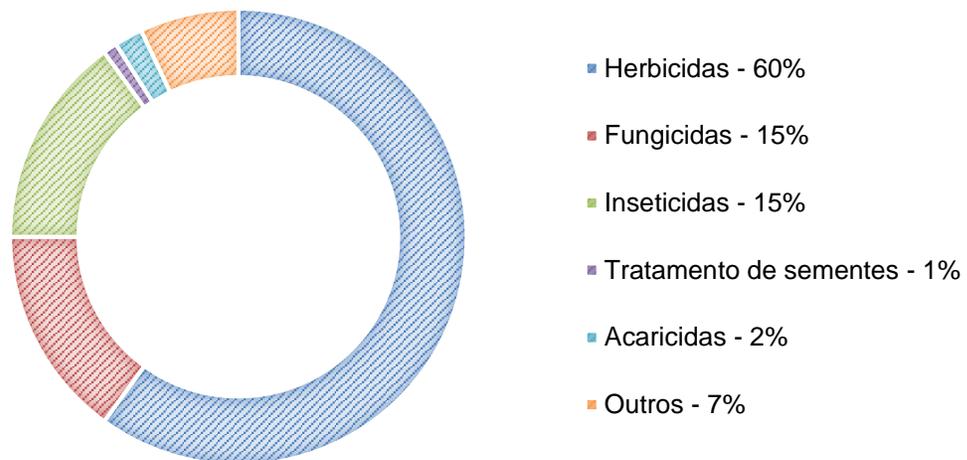
No ano de 2017 a produção de soja no Brasil se destacou por utilizar cerca de 52% do valor da safra em defensivos agrícolas (Figura 2). As demais culturas utilizaram menos que a metade deste valor, como por exemplo a cana de açúcar que ficou em torno de 11% do valor da safra. Além disso, os pesticidas mais utilizados foram os herbicidas, responsáveis por 60% do emprego na produção agrícola no mesmo ano (Figura 3).

**Figura 2 - Porcentagem monetária utilizada no emprego de defensivos agrícolas pelos tipos de culturas da safra do ano de 2017 no Brasil.**



Fonte: Adaptado de SINDIVEG (2017).

**Figura 3 - Tipos de defensivos agrícolas usados na produção de 2017 no Brasil.**



Fonte: Adaptado de SINDIVEG (2017).

De 2012 até 2016 os oito herbicidas mais consumidos no Brasil foram, por ordem de maior uso: Glifosato, Ácido diclorofenoxiacético, Atrazina, Haloxifope-P-Metilico, Lactofem, Diquate, Flumetsulam e Imazetapir (PIGNATI et al., 2017). Sendo o primeiro o mais empregado no Brasil e no mundo (CARNEIRO et al., 2015).

Apesar da comprovada eficiência dos defensivos agrícolas na proteção da planta, problemas relacionados a sua utilização têm sido relatados. Silva e Pezza (2012) reportaram em seu estudo que, como consequência do emprego destas tecnologias, plantas daninhas passaram a desenvolver resistência aos agroquímicos, sendo necessárias maiores dosagens para o seu efetivo controle. Nesta mesma pesquisa também foram citados problemas relacionados a pragas secundárias que se tornam primárias, e a alta mobilidade destes produtos nas matrizes ambientais, o que gera ameaças a vida silvestre, aquática e ainda humana.

Dentre os efeitos na saúde humana pelo contato com os resíduos de agrotóxicos, estão: a indução de desenvolvimento direto de um conjunto de doenças como neoplasias no cérebro, intestino, pulmão, mama, pâncreas, rins, bexiga, próstata, testículo e ovário; modificações nos sistemas hematopoiéticos, imunológico, nervoso, gastrointestinal, respiratório, circulatório, endócrino, reprodutivo, da derme (alergias) e tecidos subcutâneos; e manifestação de enfermidades físicas e mentais, óbitos acidentais e suicídios (BEDOR, 2008; BRASIL, 2017; RATCLIFFE, 1999). Sobre o último problema citado, de 2007 a 2017 foram notificados 57.352 casos de intoxicação pelo contato com agrotóxicos, dentre esses, 27% estão relacionados a tentativas de suicídio (Sistema Nacional de Agravos de Notificação – SINAN).

### **2.1.1 Classificação dos Herbicidas: modo de ação e aplicação**

A partir da década de 70 os herbicidas começaram a ser vastamente produzidos e comercializados ao redor do mundo (MARCHI et al., 2008). Apesar da grande variedade desenvolvida, muitos apresentavam semelhanças quanto ao princípio ativo da formulação (LEIN et al., 2004). Entretanto, o princípio ativo não deve ser utilizado como parâmetro de determinação da finalidade do produto, mas sim o seu modo de ação e aplicação na planta. Quanto a ação dos herbicidas em plantas, esta pode ser dividida em diferentes famílias, onde herbicidas com mecanismos de ação iguais demonstram

modos de translocação no organismo alvo semelhantes e, conseqüentemente, similar efeito de injúria na planta (ROSS; CHILDS, 1996).

Hess (2000) demonstra em seu estudo que, uma grande família de herbicidas atuam direta ou indiretamente nas reações fotoquímicas ocorridas nos cloroplastos, que são organelas que apresentam coloração verde devido a presença da clorofila, a qual é um importante receptor de luz necessário para a ocorrência da fotossíntese. O mecanismo de ação dos herbicidas que prejudicam a fotossíntese e afetam a organela citada podem ser: (i) inibição ou capturação de elétrons nos Fotossistemas I e II, os quais são unidades importantes que geram energia para a etapa bioquímica da fotossíntese e, com o ataque dos herbicidas nestas unidades, resulta-se na destruição da membrana celular; (ii) inibição da síntese da enzima glutamina, que resulta em efeitos deletérios à membrana e inibição da síntese de aminoácidos; (iii) durante a biossíntese da clorofila, herbicidas também podem atuar inibindo a síntese da enzima protoporfirinogênio oxidase (PROTOX), que resulta também em danos à membrana celular. Além disso, outras famílias também são responsáveis pela (iv) inibição da biossíntese de pigmentos de forma direta e indireta, que são importantes para dissipação de energia e proteção da clorofila. Marchi et al. (2008) explicitam que outras famílias agem afetando também a membrana celular e controlando o crescimento da planta, podendo ser (i) através da inibição das tubulinas, que são responsáveis pela divisão celular ou inibindo: (ii) aminoácidos aromáticos; (iii) aminoácidos de cadeias ramificadas e (iv) síntese de lipídeos.

Quanto à aplicação, os herbicidas são divididos em duas classes: (a) solo e (b) folhas. Sendo o último subdividido ainda em duas classes, as quais são: (i) contato e (ii) sistêmicos, onde o primeiro atua no local de contato com a planta e o segundo em todo o organismo, sendo translocado por importantes vias que regulam o crescimento, reprodução e armazenamento (GWYNNE, D. C.; MURRAY, 1985). A Tabela 1 indica as plantas alvos quanto a classificação dos herbicidas em relação aos fatores citados: modo de aplicação e método de funcionamento (modo de ação).

Tabela 1 - Classificação de Herbicidas quanto ao modo de aplicação e mecanismo de funcionamento

<b>Modo de Aplicação</b>	<b>Método de Funcionamento</b>	<b>Plantas</b>
Solo	(a) Pigmentação	D e G
	(b) Crescimento:	
	(i) Parte aérea	D e C
	(ii) Aérea e raízes	D e C
	(iii) Tubulinas	G
	(c) FS II	D
Aplicação em folhas - Contato	(a) FS II	D
	(b) Degradação de membranas:	
	(i) Protox	D
	(ii) FS I	D e G
	(c) Glutamina	D e G
Aplicação em folhas - Sistemico	(a) Crescimento	D
	(b) Inibição da síntese de:	
	(i) aminoácidos aromáticos	D e G
	(ii) aminoácidos de cadeia ramificada	D, G e C
	(iii) lipídeos	G

Legenda: D = Dicotiledôneas; G = Gramíneas e C = Ciperáceas; FS I = Fotossistema I; FS 2 = Fotossistema II

Fonte: Adaptado de Vidal (1997).

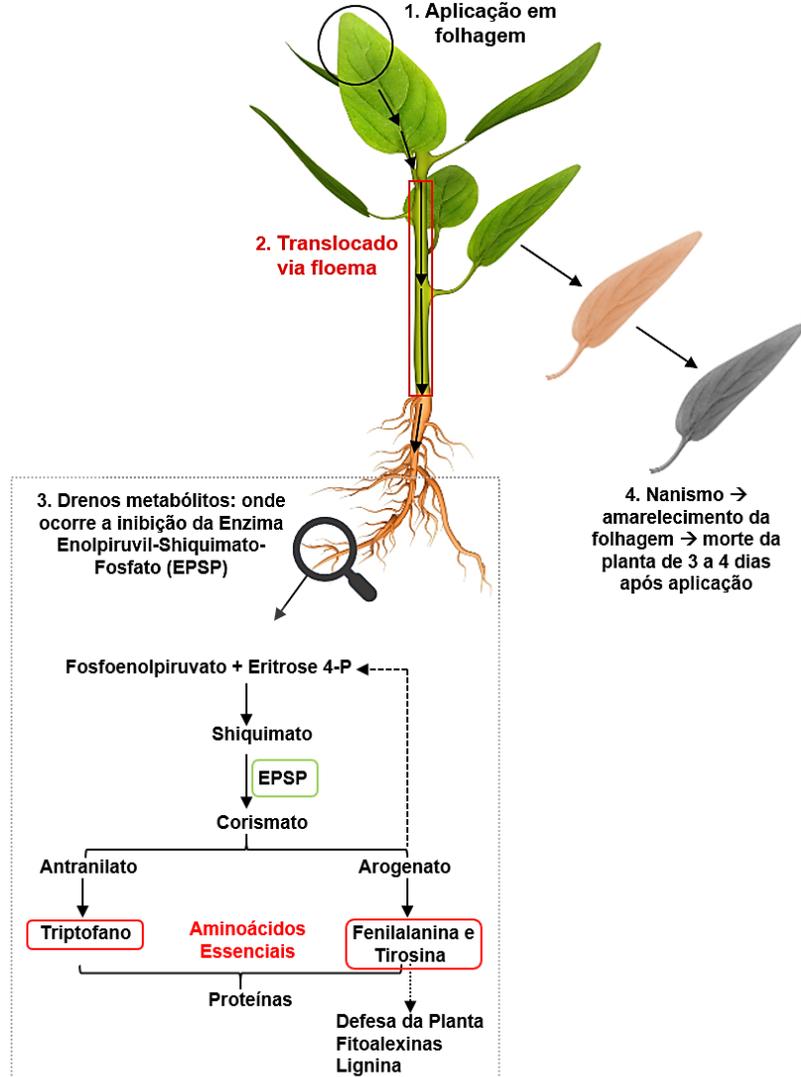
## 2.2 Glifosato: Classificação, Mecanismo de Ação e Efeitos em Plantas

O glifosato, por ser classificado como um herbicida sistêmico, tem como mecanismo de ação principal a inibição da síntese de aminoácidos aromáticos em plantas indesejadas. Pela ação inibitória no crescimento de plantas daninhas do tipo dicotiledôneas e gramíneas, também é caracterizado como não-seletivo. Ainda, devido a sua elevada tendência à adsorção nas partículas do solo, que não proporciona um controle efetivo dos invasores, é aplicado após a germinação, sendo assim definido como herbicida pós-emergente (ROSS; CHILDS, 1996).

O mecanismo de ação do glifosato no combate ao crescimento de plantas daninhas consiste na sua translocação pela via floema da planta, devido a presença de surfactantes nas formulações comerciais. Quando atinge os drenos metabólicos, inibe a

síntese da enzima enolpiruvil-shiquimato-fosfato sintase (EPSP) que é responsável pela síntese de aminoácidos essenciais para o crescimento da planta. Este bloqueio resulta no acúmulo de shiquimato na planta e na inibição da geração de aminoácidos essenciais (tirosina, triptofano e fenilalanina), os quais são importantes para a formação de proteínas responsáveis pela regulação do desenvolvimento da planta e formação de outros compostos essenciais, como hormônios e flavonoides (HOLLAND, 1996; ROSS; CHILDS, 1996; PETERSON, D. E.; THOMPSON, C. R.; REGEHR, D. L.; AL-KHATIB, 2001; MARCHI et al., 2008). O mecanismo de ação do glifosato em uma planta daninha é representado na Figura 4 de forma detalhada.

Figura 4 - Detalhamento do mecanismo de ação do glifosato sobre planta daninha.



Fonte: Adaptado de Holland (1996); Marchi et al. (2008); Peterson et al. (2001) e Ross e Childs (1996).

Após a aplicação, em poucos dias a planta tem o crescimento impedido, as folhas começam a apresentar amarelecimento seguido de morte. A paralisação do desenvolvimento se deve a clorose do tecido meristemático, que se procede com a necrose dos novos tecidos (PETERSON, D. E.; THOMPSON, C. R.; REGEHR, D. L.; AL-KHATIB, 2001; ROSS; CHILDS, 1996).

A Figura 5 mostra os efeitos após 1 – 2 dias da aplicação do glifosato. É possível observar na Figura 5A a folhagem amarelada (banda clorótica), indicando o início do amarelecimento que precede a necrose e por fim a morte do organismo.

Figura 5 - Efeito do glifosato em plantas daninhas após 1 a 2 dias de sua aplicação. (A) *Brachiaria brizantha* apresentando amarelecimento e (B) *Sida cordifolia* com tecidos necrosados



Fonte: Marchi et al. (2008).

### 2.2.1 Usos diversos do Glifosato

O glifosato possui registro em órgãos reguladores de mais de 120 países (MESCHEDE; O, 2007) e representa 60% das vendas mundiais de herbicidas não-seletivos (MELO, 2018). O emprego deste pesticida é fortalecido pelas alterações das práticas agrícolas e pelo aumento da resistência de plantas, geneticamente modificadas, ao produto (CETESB, 2018).

A utilização deste herbicida em lavouras é voltada para o controle de plantas invasoras. No Brasil, seu uso é autorizado nas culturas de: soja, cana-de-açúcar, milho, algodão, banana, arroz, café, feijão, trigo, coco, fumo, ameixa, aveia preta, azevém, cacau, citros, maçã, mamão, pêssigo, nectariana, pastagem, seringueira, uva, pinus,

eucalipto, amendoim, batata, beterraba, caju, caqui, cará, carambola, cenoura, ervilha, grão-de-bico, gengibre, goiaba, figo, inhame, lentilha, mamão, mandioca, mangaba, milho, nabo, pera e rabanete (ANVISA, 2019; CETESB, 2018). Na Tabela 2 é possível ver as dosagens de aplicação pelos tipos de cultivos permitidos.

**Tabela 2 - Dosagem de glifosato (L/Ha) em cultivos brasileiros**

<b>Cultivo</b>	<b>Dosagem (L/Ha)</b>
Soja	5,5 <sup>(1)</sup>
Milho	0,4 <sup>(1)</sup>
Cana-de-açúcar	1,3 <sup>(1)</sup>
Outros	≈ 5,0 <sup>(2)</sup>

Fonte: Pignati et al. (2017)<sup>(1)</sup>; Amarante Jr et al. (2002)<sup>(2)</sup>

Além do uso agrícola, o glifosato também é direcionado para uso não-agrícola, o qual envolve: jardinagem, aplicação em áreas marginais de rodovias e ferrovias, pátios industriais, oleodutos, regiões de transmissão elétrica e aceiros (CETESB, 2018). Outra destinação diferente da agricultura é a aplicação para controle de plantas aquáticas emersas, flutuantes e submersas. Tal uso é voltado para desobstrução de tomadas e fluxos de águas e desimpedimento para prática de pesca e navegação. Neste caso, o herbicida é empregado sem surfactante, devido a adição tóxica para os ambientes aquáticos que este gera. Normalmente é utilizado em sua forma ácida ou de sal com compostos inertes (SILVA, ALINE SANTANA DA; PEZZA, HELENA REDIGOLO; PEZZA, 2012).

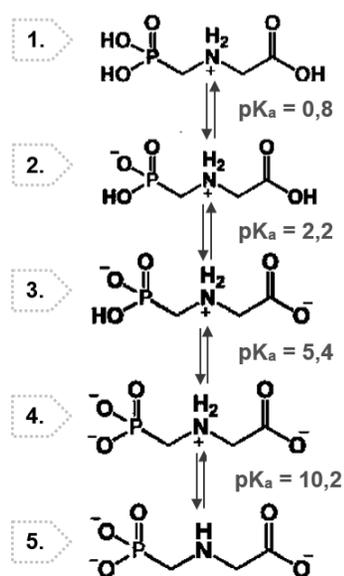
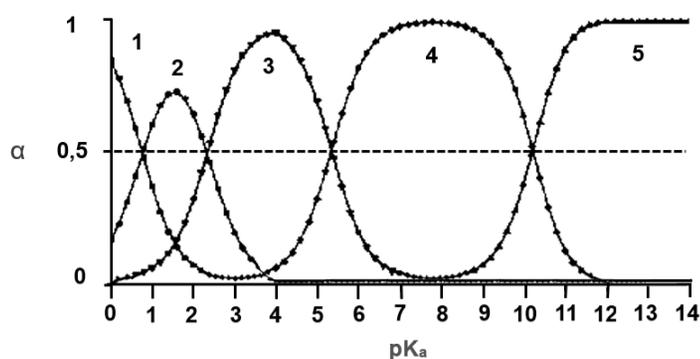
### **2.2.2 Características Físico-Químicas do Glifosato**

Sintetizado em 1970 pela Monsanto, o glifosato tem como fórmula molecular  $C_3H_8NO_5P$  e massa molar de 169,1 g/mol. É um organofosforado de densidade aparente de 0,5 g/cm<sup>3</sup> que se funde à temperatura de 200°C. Em temperatura ambiente (25°C), tem a forma de sólido cristalino, solubilidade em água de 12 g/L, baixa solubilidade em solventes orgânicos e estável em presença de luz (AMARANTEJR.; SANTOS, 2002; MELO, 2018).

A presença de grupamento fostato e ácido carboxílico em sua composição confere caráter mais fortemente ácido que o grupamento amônio, indicando que o glifosato

apresenta comportamento zwitteriônico (AMARANTEJR.; SANTOS, 2002). Este comportamento é explicado pelo grau de dissociação dos íons, que é dependente do pH do meio. Em ambientes mais básicos ( $pK_a = 10,2$ ) o composto está em sua forma mais dissociada com duas dissociações no grupamento fosfato ( $-\text{PO}_3^{2-}$ ) e uma no grupamento ácido carboxílico ( $-\text{COO}^-$ ) (Figura 6). Em  $pK_a$  mais baixo ( $pK_a = 0,8$ ) o glifosato se apresenta na forma mais protonada, com um próton a mais no grupamento amina. Para valores intermediários de  $pK_a$  ( $pK_a = 2,2$  e  $5,4$ ) a protonação no sítio amina ainda é presente, uma dissociação nos grupamentos fosfato e carboxílico, respectivamente (AMARANTEJR.; SANTOS, 2002).

Figura 6 - Dissociação do glifosato pelo pH



Fonte: Adaptado de Amarante Jr et al. (2002) e Melo (2018)

### **2.2.3 Detecção do glifosato em diferentes matrizes**

Diferentes matrizes são destacadas por apresentarem níveis detectáveis de glifosato, principalmente aquelas cuja aplicação do produto não é tida como alvo principal. Neste caso, destacam-se: solo e água, que, a partir destes, alcançam animais aquáticos, terrestres e seres humanos.

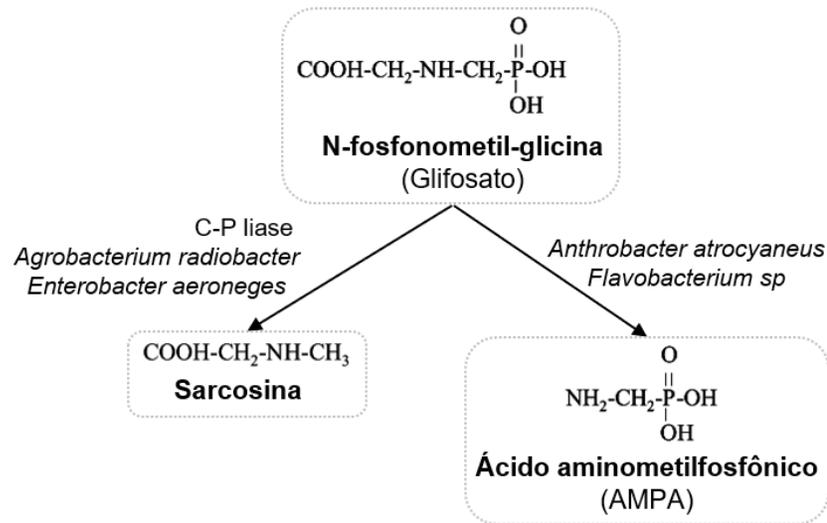
De acordo com o objetivo deste trabalho, nesta seção será abordada a ocorrência do herbicida glifosato após sua aplicação em lavouras e seu possível deslocamento para o solo e mananciais.

#### **2.2.3.1 Ocorrência em solos e águas**

Plantas daninhas quando em contato com o glifosato absorvem parte da quantidade aplicada, sendo a outra parte deslocada para o solo. Além disso, a morte da planta invasora também é considerada como forma de contato do herbicida com o solo pela sua decomposição através de bactérias presentes no meio (MONTEZUMA, MARCELO C; GALLI, 2005). Acumulações em solos também podem ser associadas à adsorção em argila e na matéria orgânica presente no meio, o que dificulta muitas vezes a sua degradação por processos bacterianos (SIMONSEN et al., 2008; BANKS et al., 2014; TRAVAGLIA et al., 2015; CASSIGNEUL et al., 2016; OKADA; COSTA; BEDMAR, 2016; SIDOLI; BARAN; ANGULO-JARAMILLO, 2016).

Por meio de duas rotas catabólicas, bactérias fazem uso do composto como fonte de energia e fósforo em sua degradação (AMARANTEJR.; SANTOS, 2002; MONTEZUMA, MARCELO C; GALLI, 2005; MELO, 2018). Na Figura 7 é possível observar essas rotas, onde na primeira o subproduto é a sarcosina e na segunda, o metabólito ácido aminometilfosfônico (AMPA).

Figura 7 - Rotas de degradação do glifosato via processos bacterianos



Fonte: Adaptado de Amarante JR et al (2002), Montezuma et al. (2005) e Melo et al. (2018)

Além disso, já tendo alcançado o solo, outras possíveis destinações para o composto são citadas por Montezuma et al. (2005): adsorção à matriz coloidal do solo e formação de complexos com íons metálicos  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  disponíveis por calagem ou fertilização. Como resultado dessa deposição, o glifosato pode perseverar em solos com alto teor argiloso por mais de um ano. Diferentemente, solos arenosos apresentam menor tempo de retenção do herbicida por serem móveis pela presença de vazios em sua conformação (BERGSTRÖM; BÖRJESSON; STENSTRÖM, 2011; OKADA; COSTA; BEDMAR, 2016; SIDOLI; BARAN; ANGULO-JARAMILLO, 2016).

De acordo com o senso-comum, nos anos iniciais de emprego de herbicidas, acreditava-se que, devido à alta retenção do glifosato em solos, haveria baixo potencial de contaminação de águas subterrâneas e superficiais. No entanto, fora as frações retidas em solos argilosos e matéria orgânica, estudos demonstraram que o glifosato pode ser carregado para águas subterrâneas após chuvas, e, juntamente com processos erosivos do solo, podem carrear para águas de superfície, fazendo com que estejam disponíveis em fase particulada e dissolvida (SIHTMÄE et al., 2013; MAQUEDA et al., 2017; RENDÓN-VON OSTEN; DZUL-CAAMAL, 2017; VAN BRUGGEN et al., 2018; YANG et al., 2015).

Em águas superficiais, as partículas de glifosato disponíveis podem ser adsorvidas na biota ou nos sedimentos de fundo, bem como biodegradadas pela presença de

microrganismos no meio. Porém, a degradação do contaminante nesta fase é muito mais prolongada que na fase dissolvida (MAQUEDA et al., 2017; PRIMOST et al., 2017; YANG et al., 2015). Yadav; Kaur; Kaur (2017) citam que, de modo geral, a meia vida do glifosato em solo é de 79 dias e em águas mantém-se até 70 dias. Van Bruggen et al. (2018) reportaram ocorrências em águas de superfície e subterrâneas de diferentes locais no período de 1998 a 2011. Na Tabela 3 destacam-se os Estados Unidos, cujas amostras apresentaram concentração média de 430 µg/L para 100% das amostras na região que engloba os estados de Iowa, Mississippi e Indiana.

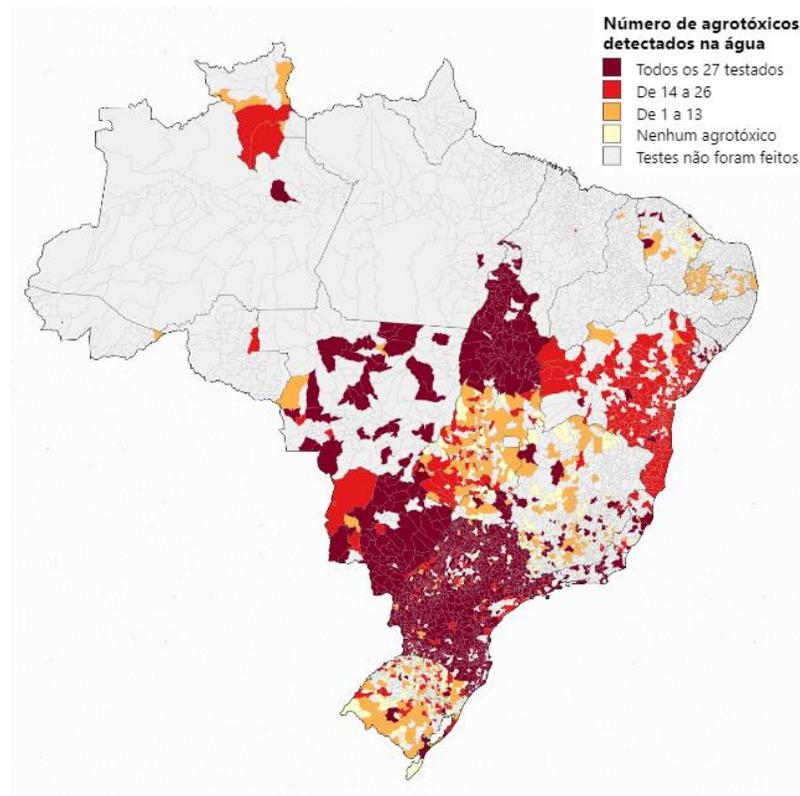
**Tabela 3 - Ocorrências reportadas na literatura do glifosato em águas de superfície e subterrâneas**

<b>Local</b>	<b>Ano</b>	<b>Meio</b>	<b>Ocorrência</b>	<b>Conc. média (µg/L)</b>	<b>Referência</b>
Canadá	2002	SP	22% das amostras testadas	6,07	Humphiries et al, 2005
Estados Unidos (centro-oeste)	2002	SP	36% das amostras testadas	8,7	Battaglin et al, 2005
Estados Unidos (centro-oeste)	2013	SP	44% das amostras testadas	27,8	Mahler et al, 2017
Estados Unidos (Washington, Maryland, Iowa, Wyoming)	2005 - 2006	SP	100% das amostras testadas	328	Battaglin et al, 2009
Estados Unidos (Iowa, Mississippi, Indiana)	2004 - 2008	SP	100% das amostras testadas após chuva	430	Coupe et al, 2011
México	2015	SB	100% das amostras testadas	1,42	Dzul-Caamal, 2017
Argentina	2012	SP	35% das amostras testadas	0,1 - 7,6	Aparicio et al, 2013
Alemanha	1998	SP	n° de amostras positivas não citado	0,59	Skark et al, 1998
Suíça	2016	SP	Maioria das amostras testadas	2,1	Poiger et al, 2017
Espanha	2007 - 2010	SB	41% das amostras testadas	2,5	Sanchis et al, 2012
Hungria	2010 - 2011	SP e SB	50% das amostras testadas	0,001	Mörtlr et al, 2013
Dinamarca	1999 - 2009	SP	25% das amostras testadas	31	Rosenbom et al, 2010
Dinamarca	2000 - 2009	SB	4% das amostras testadas	0,67	Rosenbom et al, 2010
França	2003 - 2004	SP	91% das amostras testadas	165	Villeneuve et al, 2011

**Legenda: SP - águas de superfície e SB - águas subterrâneas**  
**Fonte: Adaptado de Van Bruggen et al. (2018)**

No Brasil, dados coletados no período de 2014 até 2017 do Sistema de Informação de Vigilância da Água para Consumo Humano (Sisagua) do Ministério do Meio Ambiente, foram compilados em uma base de dados interativa em formato de mapa. É possível ver na Figura 8 o número de agrotóxicos detectados na água para cada município. As análises do SISAGUA foram realizadas para os seguintes defensivos agrícolas: Alaclor; Atrazina; Carbendazim; Clordano; DDT + DDD + DDE; Diuron; Glifosato; Lindano; Mancozebe; Permetrina; Trifluralina; 2,4 D + 2,4,5 T; Aldicarbe; Aldrin; Carbofurano; Clorpirifós; Endossulfan; Endrin; Metamidofós; Metacloro; Molinato; Perationa Metílica; Pendimentalina; Profenofós; Simazina; Tebuconazol e Terbufós.

**Figura 8 - Mapa dos agrotóxicos detectados no Brasil**



Fonte: GRIGORI et al. (2019)

Ainda de acordo com a Figura 8, para as grandes metrópoles do país, como Rio de Janeiro, Salvador e Fortaleza, o glifosato foi detectado em 100% das amostras testadas, como pode ser verificado na Tabela 4. Pela maior quantidade de amostras

analisadas na cidade de São Paulo esta percentagem cai para 98% de ocorrência do herbicida em águas superficiais.

**Tabela 4 - Ocorrência do glifosato em metrópoles brasileiras**

<b>Local</b>	<b>Amostras</b>	<b>Ocorrência</b>	<b>Limite tolerado</b>
São Paulo (SP)	561	98%	Dentro do limite brasileiro Acima do limite europeu (*)
Rio de Janeiro (RJ)	17	100%	Dentro do limite brasileiro Acima do limite europeu (*)
Salvador (BA)	7	100%	Dentro do limite brasileiro Acima do limite europeu (*)
Fortaleza (CE)	9	100%	Dentro dos limites brasileiro e europeu (*)

Fonte: Adaptado de GRIGORI et al. (2019)

(\*) Limite europeu = 0,1 µg/mL para pesticidas individuais e 0,5 µg/mL para pesticidas totais.

### **2.2.3.2 Métodos de detecção do glifosato**

O herbicida glifosato não apresenta agentes cromóforos em sua molécula, o que leva a uma grande dificuldade em sua detecção e quantificação (DE SOUZA et al., 2006). Devido a isso, diversas metodologias foram desenvolvidas a fim de se identificar o composto nas matrizes aquáticas para seu controle e possível remoção.

Os métodos cromatográficos são normalmente empregados para a identificação e quantificação do glifosato (SILVA et al., 2012) . Dentre os diversos tipos de análises cromatográficas, para esta finalidade, destacam-se a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG/EM), cromatografia líquida e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (NAGARAJA; BHASKARA, 2006). No entanto, as técnicas usuais de extração e derivatização empregadas nestes métodos não se aplicam normalmente ao glifosato, pois este apresenta alta polaridade e solubilidade em água (ALFERNESS; IWATA, 1994).

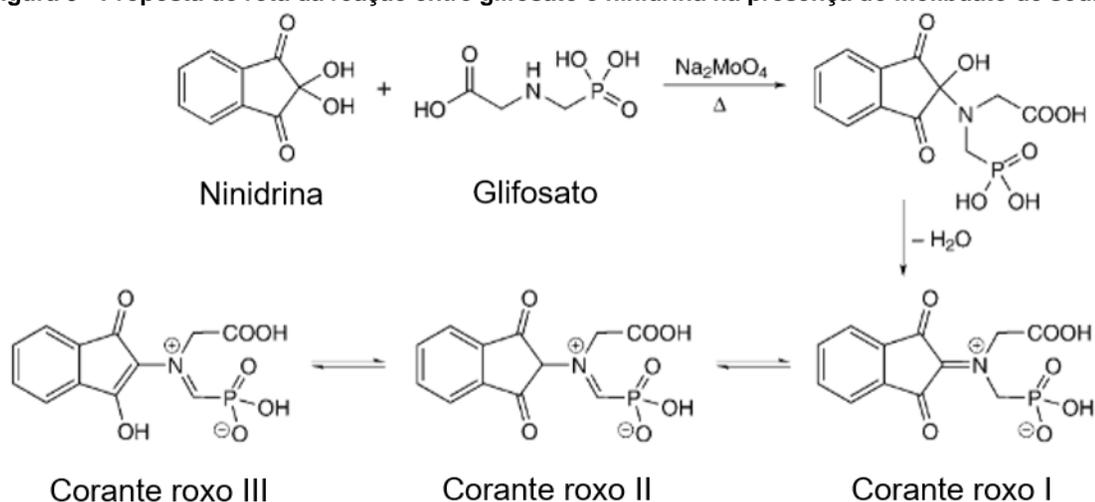
O processo de derivatização requer muitas etapas a fim de se alcançar uma melhor resolução e seletividade da amostra analisada. Em virtude disso, tempos para extração e análise mais longos são requeridos, bem como a utilização de solventes durante este processo que ainda podem facilitar a geração de compostos interferentes nesta etapa (SILVA, ALINE SANTANA DA; PEZZA, HELENA REDIGOLO; PEZZA, 2012). Nesse

sentido, um método de detecção direto, sem que haja etapas da derivatização, se faz necessário.

Neste cenário, métodos espectrofotométricos têm se mostrado uma alternativa viável aos métodos cromatográficos. Apesar de tal método apresentar uma sensibilidade menor na detecção quando comparado aos métodos cromatográficos (LQ cromatografia = 0,0075 µg/L e LQ espectrofotometria = 110 µg/L), as respostas são apresentadas de maneira direta, sólida, com um custo relativamente baixo e o método é de fácil operação (NAGARAJA; BHASKARA, 2006). Tal método, aplicado neste trabalho, baseia-se na utilização de reagentes que geram produtos capazes de emitir radiação eletromagnética que pode ser absorvida na região ultravioleta (UV) e visível (UV-VIS) do espectro eletromagnético.

A metodologia selecionada para este trabalho foi a proposta por Bhaskara e Nagaraja (2006), pois o método proposto é direto, sensível e robusto quanto à diversas formulações de glifosato em diferentes amostras de água testadas. O método é baseado na reação, em meio aquoso a 100°C, do glifosato com o reagente cromogênico ninidrina, tendo como catalisador o molibdato de sódio (Figura 9). Tal reação apresenta cor púrpura de *Ruhemann*, a qual é absorvida em 570 nm e apresenta estabilidade por até 10 horas.

Figura 9 - Proposta de rota da reação entre glifosato e ninidrina na presença do molibdato de sódio

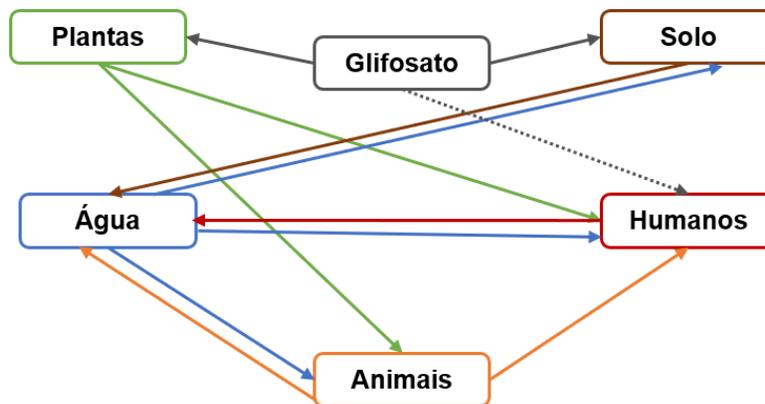


Fonte: Adaptado de Bhaskara e Nagaraja (2006)

## 2.2.4 Efeitos do Glifosato

Assim como a maioria dos defensivos agrícolas, o glifosato demonstra efeitos tóxicos para diferentes organismos. Nesse sentido, é possível traçar uma linha entre causa e efeito dos resíduos do glifosato para com os organismos afetados por estes. Na Figura 10 é possível observar que, após ser pulverizado em cultivos, o glifosato alcança primeiramente plantas e solo. A partir do último, pode ser deslocado para água e animais aquáticos sofrem efeitos pela presença deste contaminante na água. Seres humanos e animais terrestres também são afetados pelo consumo de águas e ingestão de alimentos contaminados. Além disso, águas podem ser contaminadas por este mesmo composto através da secreção eliminadas por humanos e animais terrestres (VAN BRUGGEN et al. 2018).

Figura 10 - Ciclo do Glifosato após uso em áreas de controle de plantas daninhas.



Fonte: Adaptado de Van Bruggen et al. (2018)

Nesta seção serão abordados esses efeitos após os organismos citados entrarem em contato com o glifosato residual.

### 2.2.4.1 Efeitos de Resistência em plantas

O desenvolvimento de culturas geneticamente modificadas se deu, inicialmente, devido ao glifosato, a fim de promover maior produtividade nos cultivos de soja, milho, canola e algodão fazendo uso do herbicida (MESCHÉDE; O, 2007). A partir da mutagênese da EPSP do milho, obtém-se uma enzima resistente a compostos organofosforado. Esta é inserida em exemplares de fumo, tomate, algodão, linho e batata,

e desenvolve-se linhagens comerciais resistentes ao glifosato. Já no caso da soja, o desenvolvimento dessas linhagens se dá pela introdução do gene codificador da EPSP no genoma da planta. O gene codificador é desenvolvido através da bactéria *Agrobacterium tumefaciens* estirpe CP4, capaz de metabolizar o herbicida (MESCHÉDE; O, 2007).

Uma preocupação acerca do uso de culturas resistentes ao glifosato se dá pela contínua utilização destas em uma única área e por um período prolongado, que resulta no surgimento de plantas daninhas também resistentes. Meschede (2007) e Silva et al. (2012) citam que este fenômeno pode estar relacionado a inserção natural dos genes resistentes em outras plantas. Ainda, plantas daninhas do tipo *Amaranthus palmeri*, *Ambrósia artemisifolia*, *Conyza bonariensis*, *Eleusine indica*, *Lolium multiflorum*, *Digitaria insulares* e *Euphorbia heterophylla* apresentaram caráter resistente em áreas de uso de culturas geneticamente modificadas.

A resistência ao herbicida em algumas áreas por parte de algumas plantas daninhas é um fenômeno natural. O herbicida atua como um agente selecionador de organismos com biótipo natural e herdado que seleciona tais indivíduos a sobreviverem e se reproduzirem após a exposição letal ao agente (MONTEZUMA, MARCELO C; GALLI, 2005).

Montezuma et al. (2005) citam que o desenvolvimento da resistência de modo natural ao glifosato é um acontecimento pouco frequente, pois o herbicida apresenta características químicas moleculares e mecanismo de ação que desfavorecem esse efeito. Os autores explicitam que esses casos são observados por fatores de erro de aplicação ou condições ambientais desfavoráveis. Neste mesmo estudo, os autores exemplificaram que, em 30 anos de uso do herbicida, apenas três tipos de plantas daninhas desenvolveram resistência natural em áreas onde culturas geneticamente modificadas não foram empregadas, sendo elas: *Lolium rigidum* (Austrália, África do Sul e Estados Unidos); *Lolium multiflorum* (Chile e Brasil) e *Conyza canadensis* (Estados Unidos).

Plantas tratadas com o glifosato não produzem aminoácidos aromáticos pela ação inibitória da enzima EPSP por parte do herbicida. Assim, como foi citado anteriormente, a planta fica exposta a patógenos pela não produção de defensivos como as fitoalexinas.

Devido à ausência de defesas nas plantas daninhas, frequentemente estas também morrem por infecção nas raízes causada por patógenos presentes em solos (BABIKER et al., 2011; JOHAL; HUBER, 2009; LEE et al., 2012; MERILES et al., 2008; RASHID et al., 2013; VAN BRUGGEN et al., 2018). Neste cenário, estudos têm reportado problemas de infecção nas raízes de plantas pela ação de resíduos do herbicida presentes em solos em que este foi empregado anteriormente (VAN BRUGGEN et al., 2018). Como exemplo, dois casos foram relatados, sendo estes: (i) casos de síndrome de morte súbita da soja, causada pelo *Fusarium virguliforme*, foram intensificados em plantas resistentes ao glifosato e em cultivos não modificados geneticamente (KREMER; MEANS, 2009); e (ii) infecções em beterrabas do tipo *Beta vulgaris*, causadas pelas espécies *Fusarium* e *Rhizoctonia*, também foram aumentadas em locais após uso do glifosato (LOGAN; BIRKETT, 2007).

#### **2.2.4.2 Efeitos em seres humanos e animais terrestres**

Devido à ausência da via shiquimato em mamíferos, répteis e anfíbios, a toxicidade aguda do glifosato tende a ser baixa (800 – 5000 mg/Kg) (WEIR et al., 2016). No entanto, devido a biocumulação ambiental do composto, pesquisas têm sido realizadas para melhor compreensão dos efeitos crônicos deste herbicida em diferentes organismos (VAN BRUGGEN et al., 2018).

A dose letal para o herbicida varia de acordo com a presença ou não de surfactantes na formulação. O polioxietilenoamina (POEA) é um dos surfactantes que mais aumentam a toxicidade do glifosato, enquanto o LD<sub>50</sub> (dose letal mediana) do agrotóxico sem surfactante é 4,8 g/kg, com a presença do POEA o valor aumenta para 1,2 g/Kg (DURKIN, 2011).

No caso de humanos e animais terrestres, os alimentos e água para consumo são considerados os maiores veículos de inserção de contaminantes em seus corpos (Figura 10). A Tabela 5 apresenta análises realizadas na urina de humanos e animais de acordo com a ocorrência de resultados positivos para a presença de glifosato.

**Tabela 5 - Ocorrências de glifosato em urina de animais terrestres e humanos**

<b>Grupo amostral</b>	<b>Ocorrência</b>	<b>Concentração</b>	<b>Referência</b>
Fazendeiros e animais de fazenda	30 - 80%	N/I	(1) (2) (3)
Público em geral, incluindo crianças (US)	60 - 80%	2 - 233 µg/L	(1) (2) (3)
Público em geral, incluindo crianças (Europa)	44%	<1 - 5 µg/L	(3)

Legenda: N/I - não informado; US (Estados Unidos); (1)Krüger et al,2014 a; (2)Krüger et al, 2014 b; (3) Niemann et al, 2015

Fonte: Adaptado de Van Bruggen et al. (2018)

A presença de glifosato em animais terrestres tem evidenciado efeitos prejudiciais relacionados a: (i) infertilidade e malformação fetal em porcos, devido a presença do herbicida nos rins (KRÜGER, M., SHEHATA, 2014); e (ii) deterioração das funções ovarianas em células de ovários de gado expostas a baixas dosagens do composto (0,5; 1,7 e 5 mg/L) (PEREGO et al., 2017).

Em seres humanos, pesquisas de correlação e experimentos têm demonstrado que, com o aumento do uso de glifosato, as seguintes doenças tendem a surgir: (i) diferentes formas de câncer; (ii) problemas nos rins; (iii) problemas mentais como TDAH, autismo, Alzheimer e Parkinson; (iv) abortos (FLUEGGE; FLUEGGE, 2016; FORTES et al., 2016; JAYASUMANA; GUNATILAKE; SENANAYAKE, 2014; MESNAGE et al., 2015); e (v) problemas dermatológicos e respiratórios (estudo de caso: pulverização em área para remoção de cultura de coca na Colômbia) (CAMACHO; MEJÍA, 2017).

Em células, diferentes investigações foram feitas a nível experimental e indicaram que:

- Dosagens de 42 mg/L de glifosato e AMPA causam aumento da produção de espécies reativas de oxigênio (EROs) em glóbulos vermelhos, levando assim a estresse oxidativo que pode gerar diferentes doenças (KWIATKOWSKA; HURAS; BUKOWSKA, 2014);
- Glifosato e AMPA diminuem a atividade do neurotransmissor AChE (acetilcolinesterase), o que resulta em problemas nas terminações de transmissão sináptica, ou seja, em desordens neurológicas (KWIATKOWSKA; HURAS; BUKOWSKA, 2014);
- Após ratos serem expostos a 4000 mg/L por 24h, células neurais e axônios tiveram o desenvolvimento prejudicado, sendo o segundo um neurônio

responsável por conduzir impulso elétrico a diferentes partes do corpo (COULLERY; FERRARI; ROSSO, 2016);

- Células sanguíneas periféricas foram expostas a: (a) altas dosagens (85 – 1690 mg/L) e tiveram efeitos negativos em leucócitos; e (b) baixa dosagem (42 mg/L) revela a diminuição da metilação do DNA, alterando assim o equilíbrio entre a proliferação de células cancerosas e morte programada de células comuns (KWIATKOWSKA; HURAS; BUKOWSKA, 2014);
- Longa exposição (60 dias) de ratas grávidas a 3600 mg da formulação *Roundup* geraram filhotes com comportamento depressivo (CATTANI et al., 2017);
- Já ratos que foram expostos a baixas dosagens do composto (50 ng/L e 4 ng/Kg) também por um longo período (2 anos), apresentaram problemas no fígado, rins e tumores (MESNAGE et al., 2015);
- Exposições de baixa concentração (5 mg/Kg) em repetidas aplicações (ABARIKWU et al., 2015) e em alta concentração (500 mg/Kg) em única dose (DAI et al., 2016), não surtiram efeitos negativos à fertilidade em ratos machos. Por outro lado, ratos alimentados com leite de soja contendo 100 mg/L de glifosato obtiveram: (a) diminuição na produção de espermatozoides; e (b) crescimento anormal da morfologia de espermatozoides (NARDI et al., 2017).

#### **2.2.4.3 Efeitos em animais aquáticos**

Assim como nos animais terrestres, formulações de glifosato contendo surfactantes afetam mais a saúde de diferentes animais aquáticos do que as formulações que não os contêm. Ensaios expondo *Danio rerio* (peixe) e *Artemia salina* (micro crustáceo) a amostras com e sem glifosato contendo o surfactante POEA, tiveram como evidência este efeito (DE BRITO RODRIGUES et al., 2017). Resultado similar ao citado no tópico anterior sobre ensaios empregando células, foram encontrados em diferentes peixes:

- Em baixas concentrações de glifosato (1 – 676 mg/L, para mexilhão), a atividade do neurotransmissor AChE foi prejudicada pela exibição destes organismos ao glifosato sem surfactante (SANDRINI et al., 2013);
- Doses baixas de glifosato (0,01 mg/L) lesaram os motoneurônios primários de *Danio rerio*, resultando em movimentos anormais em peixes jovens (ZHANG et al., 2017);
- Altas concentrações (50 mg/L) afetaram embriões de *Danio rerio* que desenvolveram prosencéfalo, mesencéfalo e olhos deficientes (ROY; CARNEIRO; OCHS, 2016);
- Problemas renais em dourados (*Carassius auratus*) causados pelo estresse oxidativo gerado pela superprodução de EROs devido à exposição a concentração de 34 mg/L de glifosato (LI et al., 2017);
- Alterações em células do fígado e mitocôndrias de carpas (*Cyprinos carpio*) causadas pela exibição a altas doses (205 e 410 mg/L) do herbicida de formulação *Roundup* (SZAREK et al., 2000);
- Diminuição das células de defesa do peixe zeza (*Rhamdia quelen*) por aplicação de dose sub-letal (0,73 mg/L por 96h), resultando em uma exposição do organismo ao patógeno *Aeromonas hydrophila* e gerando uma queda na taxa de sobrevivência destes (KREUTZ et al., 2010);
- Mudanças significativas em comunidades aquáticas geradas pelo desequilíbrio entre organismos hospedeiros, patógenos e parasitas em águas de superfície causados pela exposição destes a resíduos de glifosato (VAN BRUGGEN et al., 2018).

### 2.2.5 Legislação

O Limite Máximo de Resíduo (LMR) para pesticidas em cultivos alimentares e não alimentares no Brasil é determinado pela ANVISA, os quais podem ser vistos na Tabela 6 (ANVISA, 2019). Já a Autoridade em Segurança Alimentar da Europa (EFSA) define o limite máximo de glifosato para alimentos de 0,1 mg/Kg (EFSA, 2019).

**Tabela 6 – Limite Máximo de Resíduo para pesticida em alimentos no Brasil**

<b>Cultivo</b>	<b>Limite (mg/Kg)</b>
Algodão	3,00
Ameixa	0,20
Amendoim	0,01
Arroz	0,20
Aveia preta	20,00
Azevém	10,00
Batata-doce e yacon	0,01
Banana	0,02
Beterraba	0,01
Cacau	0,10
Café	1,00
Caju	0,01
Caqui	0,20
Cana-de-açúcar	1,00
Cará	0,01
Carambola	0,20
Cenoura	0,01
Citros	0,20
Coco	0,10
Ervilha	0,01
Feijão	0,05
Grão-de-bico e Gengibre	0,01
Goiaba	0,20
Feijão	0,01
Figo	0,20
Inhame e Lentilha	0,01
Maçã	0,20
Mamão	0,10
Mandioca e mandioquinha	0,01
Mangaba	0,20
Milho	1,00
Nabo	0,01
Nectariana	0,20
Pastagem	0,20
Pêra e Pêssego	0,20
Rabanete	0,01
Soja	10,00
Trigo	0,05
Uva	0,20

Fonte: Adaptado de ANVISA (2019)

Em águas, os valores limites de acordo com o uso da água podem ser vistos na Tabela 7. O valor de referência do contaminante para consumo humano é de 500 µg/L no Brasil (PCR-5/2017), enquanto a US EPA define para esta mesma finalidade o valor de 700 µg/L e a EEC determina que, para pesticidas individuais o limite máximo tolerado é 0,1 µg/mL e a concentração total de pesticidas é de 0,5 µg/mL (EEC, 1998; EPA, 2009).

**Tabela 7 - Limites tolerados em águas no Brasil**

<b>Meio</b>	<b>Uso Preponderante da Água</b>	<b>Limite (µg/L)</b>
Água Potável <sup>(1)*</sup>	Padrão de potabilidade	500
Água doce <sup>(2)*</sup>	Classe 1 e 2	65
	Classe 3	280
Água Subterrânea <sup>(3)</sup>	Consumo humano	500
	Dessedentação de animais	280
	Irrigação**	0,13; 0,6; 0,4
	Recreação	200

Legenda: \*Valores para Glifosato + AMPA; \*\* Valores conforme taxa de irrigação;  
Fonte: <sup>(1)</sup>Anexo XX da PRC-5/2017; <sup>(2)</sup>CONAMA 357/2005; <sup>(3)</sup>CONAMA 396/2008

### 2.3 Tratamento de águas superficiais contaminadas por glifosato

Diferentes métodos têm sido propostos para remover defensivos agrícolas de água superficial a fim de se minimizar os impactos socioambientais associados aos resíduos destes compostos (ASSALIN et al., 2010; BAMBA et al., 2008; FENG et al., 2008; HU; ZHAO; SOROHAN, 2011). Tratamentos físico-químicos tradicionais são empregados para essa finalidade, tais como: coagulação/floculação, adsorção em carvão ativado, filtros de areia, cloração, membranas de separação, etc. (MASON; CHOSHEN; RAV-ACHA, 1990; THOMAS; ASSOCIATE, 1994; YUAN et al., 2018). No entanto, muitos destes processos se tornam onerosos e de difícil aplicação devido ao(a): (i) serem não-destrutivos e transferirem o contaminante de uma fase para outra, necessitando tratamento adicional; (ii) requerimento de reativação de sítios ativos de material adsorvente; e (iii) disposição final de rejeitos provenientes do tratamento empregado (ASSALIN et al., 2010; PÉREZ et al., 2006). Biodegradação normalmente não é aplicada para esta finalidade visto que problemas associados ao emprego dessas metodologias, por exemplo, toxicidade inferida ao consórcio microbiano são encontrados. Autores relatam dificuldades como especificidade dos contaminante, processo mais lento e necessidade de manutenção de biofilmes em reatores (HUSTON; PIGNATELLO, 1999).

Devido as dificuldades de aplicação de técnicas tradicionais, um método mais eficiente e que possibilite alcançar os padrões de potabilidade de forma a diminuir os efeitos à saúde humana pelo consumo de águas contaminadas por pesticidas se torna desejável (DAI et al., 2016). Técnicas de oxidação têm sido investigadas para essa finalidade e têm se mostrado uma alternativa viável e eficiente para águas e efluentes contaminados com estes compostos (ASSALIN et al., 2010).

### **2.3.1 Processos Oxidativos Avançados**

Processos oxidativos avançados são técnicas que se baseiam na degradação de compostos orgânicos a partir da utilização de espécies de alta reatividade, gerados de maneira não espontânea durante o processo reacional. Tais espécies temporárias são denominadas radicais livres e são caracterizados por apresentarem um elevado potencial de redução, baixa seletividade e transitoriedade na qual está correlacionada diretamente com o meio reacional (ARAUJO, 2008; FERREIRA, 2015). O uso de POA permite que, em condições ótimas, compostos orgânicos sejam mineralizados, transformados em água ( $H_2O$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) ou ainda em íons inorgânicos (DA FONSECA ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).

A geração de radicais livres em um processo oxidativo avançado não ocorre de maneira espontânea, esta é provocada por ativadores, catalisadores ou foto indutores. Dentre os diversos tipos de radicais livres, destaca-se o radical hidroxila ( $\bullet OH$ ), o qual possui o maior potencial de oxidação ( $E^\circ = 2,8 V$ ) com menor risco ao ambiente, à população e ao processo. Porém, uma nova abordagem pelo uso de radicais sulfato tem sido empregada nos POA (WANG; WANG, 2018). Na Tabela 8 é possível observar as espécies oxidativas e seus respectivos potenciais de redução.

Tabela 8 - Espécies oxidativas e seus respectivos potenciais de redução

<b>Espécies oxidativas</b>	<b>E° (V)</b>
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,8
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato de potássio	1,69
Ácido cloroso	1,58
Dióxido de cloro	1,56
Cloro	1,36
Oxigênio	1,23
Persulfato (PS)	2,01
Peroximonosulfato (PMS)	1,82
•SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	2,5-3,1

Fonte: Adaptado de FERREIRA (2015) e WANG e WANG (2018)

Devido ao elevado potencial de redução que o •OH apresenta, o principal objetivo do POA está na promoção da degradação de compostos em águas e efluentes. Araújo (2008) descreveu três mecanismos sequenciais de degradação da matéria orgânica presente no meio reacional pelo •OH:

1. Abstração de hidrogênio das ligações C-H, promovendo a formação de radicais;
2. Transferência de elétrons, pela conversão do •OH em íon hidróxila (HO<sup>-</sup>);
3. Adição radicalar, onde o •OH reage por adição em sistemas insaturados, resultando na formação de radicais orgânicos. Nesta etapa, radicais secundários reagem com o •OH ou com outros compostos, levando a uma série de reações em cadeia.

Desta forma, é importante destacar que o radical orgânico possui certo potencial oxidativo que leva à oxidação de outras moléculas orgânicas presentes no meio e gera, assim, um conjunto de reações consecutivas, as quais resultam na completa oxidação da matéria orgânica a CO<sub>2</sub> (ARAÚJO, 2008; SUN et al., 2007).

Além disso, uma grande vantagem vista na aplicação dos POA é característica de serem tratamentos destrutivos se conduzidos de forma adequada, ou seja, podem levar à degradação completa do composto através de reações químicas ao invés de somente transferi-lo de fase. Ademais, o radical hidroxila só permanece no meio aquoso durante

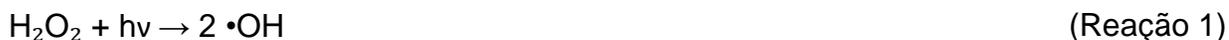
a reação de oxidação do contaminante, após isso, este é combinado com íons  $H^+$  para produzir  $H_2O$  (ARAUJO, 2008; HASSEMER, 2006).

Como desvantagens dos POA pode-se destacar a não degradação completa do composto orgânico, o que pode gerar subprodutos mais complexos e/ou tóxicos que os primários. Além disso, operações em condições ótimas de eficiência, nas reações de geração das espécies oxidativas, são necessárias, caso contrário pode ocorrer maior consumo dos agentes oxidantes, diminuindo assim a eficiência da degradação e aumento do custo (SILVA, 2016).

### **2.3.1.1 Processo $H_2O_2/UV$ para remoção de glifosato**

O emprego de  $H_2O_2$  juntamente a luz UV ( $H_2O_2/UV$ ) é capaz de promover a remoção de poluentes de modo acessível e eficiente pela geração de  $\bullet OH$  (DA FONSECA ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006; MANASSERO et al., 2010). Além disso, por não necessitar de tratamento adicional para os agentes da reação e por não gerar rejeitos do processo, este método se apresenta como intrinsecamente limpo, e tem sido pesquisado para aplicação em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) e Estações de Tratamento de Águas (ETA) (MUNTER, 2001). Nesse sentido, por ser um processo limpo, de ótimo custo-benefício quando operado de modo adequado (SILVA, 2016), o presente trabalho adotou esta metodologia para estudar a degradação do herbicida glifosato de água.

Através da fotoclivagem do  $H_2O_2$  pela ação da irradiação da luz UV, são formados dois radicais hidroxila (Reação 1), os quais, combinados com a matéria disponível no meio aquoso, podem levar o composto orgânico complexo em  $CO_2$ ,  $H_2O$  e sais inorgânicos (Reação 2).



No entanto, quando o  $H_2O_2$  está presente em excesso no meio reacional, este age como um capturador da espécie reativa do meio, levando à diminuição da taxa de degradação do composto alvo (Reação 3). Devido a isso, há uma necessidade de se

fazer um controle adequado das variáveis do processo para que seja possível alcançar a maior eficiência de remoção (DA FONSECA ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).



Quanto às variáveis que influenciam a eficiência do processo, estas são descritas por Silva (2016): (i) concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (ii) intensidade e tipo de lâmpada; (iii) tempo reacional; (iv) pH; (v) formato do reator; (vi) temperatura; e (vii) concentração inicial do composto orgânico.

A concentração inicial de  $\text{H}_2\text{O}_2$  está relacionada com a intensidade da lâmpada, pois lâmpadas de baixa pressão ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) requerem maior dosagem de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para garantir uma degradação eficiente. Porém, elevadas dosagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$  levam à captação de  $\text{OH}\bullet$  disponíveis no meio, levando assim a uma queda na eficiência (FONSECA, 2003; SILVA, 2016).

O tempo reacional definirá a dose de irradiação UV ( $\text{J}/\text{m}^2$ ) necessária para a completa degradação do contaminante, onde longos tempos de exposição levam a um maior consumo energético e diminuição do tempo de vida útil da lâmpada, o que torna o processo oneroso e inviável para aplicação industrial (FONSECA, 2003; MUNTER, 2001).

O pH é considerado um importante parâmetro para as reações de POA, pois de acordo com a Reação 4, em meio alcalino predomina a espécie  $\text{OH}_2^-$ , que quando exposta à irradiação UV leva à formação de apenas um único radical hidroxila (Reação 5), enquanto que, abaixo da neutralidade a reação favorece a geração de dois radicais (Reação 1) (SILVA, 2016).



A eficiência de degradação do herbicida glifosato empregando o processo  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  ainda não foi comprovada, uma vez que poucos trabalhos são reportados (JÖNSSON; CAMM; HALL, 2013). Apesar disso, Manassero et al. (2010) indica que, para esta

finalidade, tal técnica se mostra conveniente e simples. Os trabalhos que aplicaram o processo  $H_2O_2/UV$  visando à remoção de glifosato em águas estão descritos na Tabela 9.

**Tabela 9 - Trabalhos que investigaram a remoção de glifosato por  $H_2O_2/UV$**

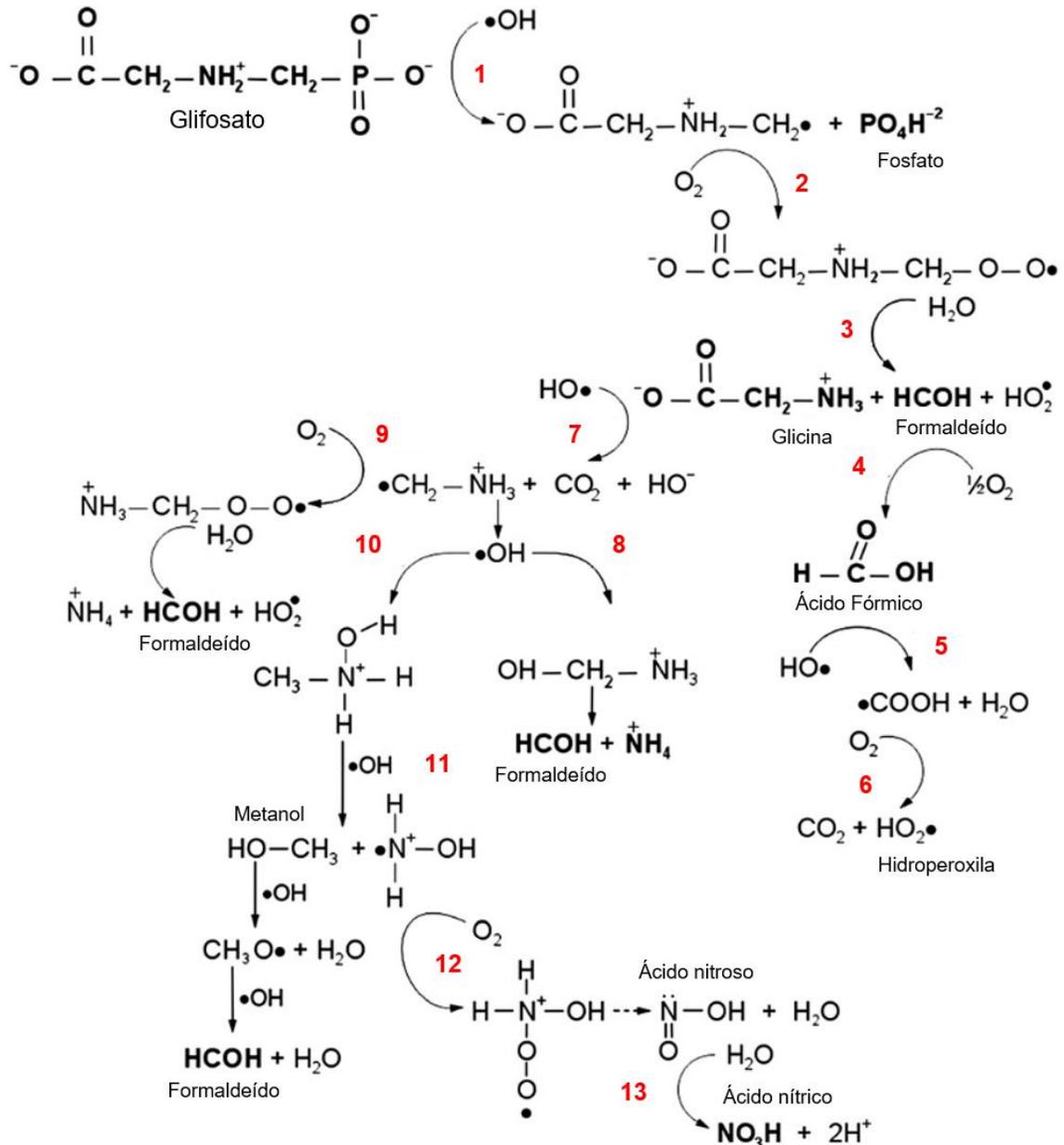
Ref.	Conc. Inicial (mg/L)	Condições operacionais	Tempo (h)	Método de quantificação	Remoção (%)
(1)	50	Lâmpada de baixa pressão; $H_2O_2= 115$ mg/L; pH 7,0	5	cromatografia	70
(2)	300	Lâmpada de baixa pressão; $H_2O_2= 5,03$ g/L; pH 7,0	1,5	Espectrofotometria	52
(3)	50	Lâmpada de baixa pressão; $H_2O_2= 140$ mg/L; pH 5,2	12	cromatografia	76
(4)	50	Lâmpada de baixa pressão; $H_2O_2= 120$ mg/L; pH 5,2	5	cromatografia	36

Fonte: (1) Manassero et al. (2010); (2) Bourgeois (2012); (3) Vidal et al. (2015); (4) Junges et al. (2013).

É possível observar que o maior percentual de remoção (76%) foi alcançado em pH 5,2 com maior dose de  $H_2O_2$  (140 mg/L) e 12 h de reação. Contudo, remoções equivalentes de 70% (mesma ordem de grandeza), foram atingidas em condições de neutralidade (pH = 7,0), menor concentração de  $H_2O_2$  (115 mg/L) e em tempos bem menores (5 h em comparação a 12 h). Essa análise está em concordância com o que foi exposto anteriormente, no qual condições ótimas do processo devem ser atingidas para evitar reações secundárias de consumo de radicais oxidativos, que podem diminuir a taxa de degradação do composto orgânico. Vale ressaltar que os tempos de contato empregados nestes trabalhos, com exceção do aplicado por Bourgeois (2012), foram demasiadamente longos, o que é uma desvantagem para ampliação do processo de bancada para escala industrial, visto que os valores de aplicação de condições parecidas seriam onerosos. Neste cenário, faz-se necessário uma investigação aprofundada das variáveis do processo, a fim de se encontrar o cenário otimizado com a menor utilização de reagentes e tempos reacionais.

Durante a reação do processo  $H_2O_2/UV$ , assim como em todos os POA, subprodutos são formados, os quais, como apresentado anteriormente, podem ser mais tóxicos que o composto primário. Para o contaminante utilizado neste trabalho, Manassero et al. (2010) propôs um caminho para a degradação deste pelo método  $H_2O_2/UV$  em pH 7,0. Esta rota pode ser observada na Figura 11.

Figura 11 - Caminho teórico da degradação do glifosato



Fonte: Adaptado de Manassero et al. (2010)

Em pH 7,0, o grupamento protonado é o amina, os demais se encontram ionizados. Na Etapa 1, através da clivagem da ligação C-P pelo  $\cdot\text{OH}$ , forma-se um radical com carbono centrado  $\cdot\text{CH}_2\text{—NH}_2^+\text{—CH}_2\text{—COO}^-$  e um fosfato. Tal radical, ao entrar em contato com um oxigênio disponível (Etapa 2), forma o novo radical  $\text{COO}^-\text{—CH}_2\text{—NH}_2^+\text{—CH}_2\text{—O—O}\cdot$ , que reage diretamente com uma molécula de água e dá origem a

glicina, formaldeído e o radical hidropoxila ( $\bullet\text{OH}_2$ ) (Etapa 3). O formaldeído é decomposto a ácido fórmico sob a ação de oxidação gerada pelo oxigênio + UV (Etapa 4). Através da abstração da ligação H—C do ácido fórmico por um  $\bullet\text{OH}$  livre, forma-se o radical  $\bullet\text{COOH}$  (Etapa 5) que, ao ser combinado com oxigênio (Etapa 6), resulta em  $\text{CO}_2$  e  $\text{HO}_2\bullet$ .

Concomitantemente, a partir da descarboxilação do  $\alpha$ -aminoácido pela ação do radical hidroxila (Etapa 7), forma-se  $\text{CO}_2 + \bullet\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ . Após isso, dois caminhos são propostos para a decomposição do  $\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ : (Etapa 8) pela combinação com um radical hidroxila, sendo formados formaldeído e o íon amônio; e (Etapa 9) pela adição do oxigênio molecular, que gera um radical hidropoxila, formaldeído e íon amônio.

O radical nitrogênio, grupo formado na Etapa 7 de degradação da glicina, pode reagir com um  $\bullet\text{OH}$  disponível no meio e dar origem a um intermediário de hidroxilamina protonada (Etapa 10). A partir deste último, pela adição de um  $\bullet\text{OH}$ , forma-se metanol e  $\text{NH}_2^+\text{—OH}$  (Etapa 11). O radical nitrogênio da Etapa 11 reage com um oxigênio e dá origem ao  $\bullet\text{O—O—NH}_2^+\text{—OH}$ , que pode ainda se reorganizar e formar ácido nitroso (Etapa 12). Por meio de hidrólise, o ácido nitroso origina ácido nítrico (Etapa 13). Em adição, o metanol formado na Etapa 11 pode ser oxidado pela ação de um  $\bullet\text{OH}$ , dando origem a um formaldeído e água.

Em suma, apesar do autores terem identificado a mineralização parcial do glifosato, subprodutos estáveis ainda são identificados, como: (i) glicina; (ii) formaldeído; (iii) ácido fórmico; (iv) íon nitrato; (v) amônia; e (vi) ânion fosfato (MANASSERO et al., 2010).

## 2.4 Ecotoxicidade

Ecotoxicologia visa estudar os efeitos produzidos por substâncias naturais ou sintéticas sobre diferentes seres vivos, englobando animais e vegetais. É uma importante ferramenta de monitoramento ambiental, pois demonstra as reações produzidas por agentes estressores a organismos individuais de uma população. Além disso, na aplicação de metodologias de análise de toxicidade, busca-se aproximar as condições de análise as mais próximas do ambiente natural do organismo teste, para que assim

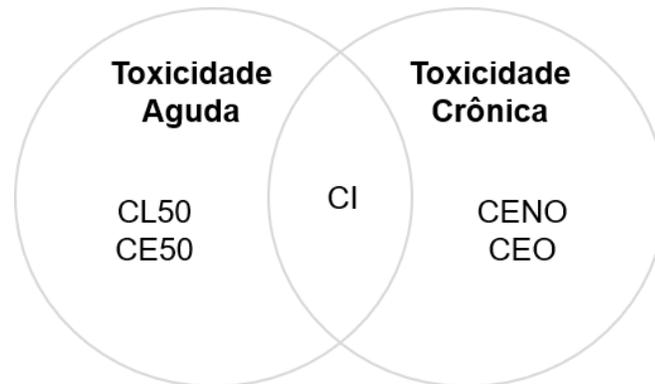
possa ser possível analisar apenas o efeito do contaminante sobre este (MAGALHÃES, D.P. & FERRÃO FILHO, 2008).

Existem três diferentes classificações de bioensaios, sendo estes: (i) Toxicidade aguda – avalia apenas a influência do agente estressor sobre uma única parte da vida do organismo teste, onde são realizados ensaios de curta duração, nos quais obtém-se como resposta a mortalidade, imobilidade ou influência no metabolismo; (ii) Toxicidade crônica – testes mais longos que podem abranger todo o ciclo de vida do organismo teste – onde avalia-se a reprodução, crescimento e deformidades fisiológicas; (iii) Toxicidade crônica de curta duração – período de ensaio mais curto em comparação aos tempos empregados nos ensaios de toxicidade crônica – visa analisar uma parte específica e sensível do ciclo do organismo teste, onde obtém-se como resposta parâmetros subletais (NIPPER et al., 1998).

De acordo com a estabilidade do agente estressor, os testes podem também ser realizados de duas formas: (i) estático – não há renovação do meio de teste; e (ii) semi-estático – há renovação do meio de teste. A segunda forma é normalmente aplicada quando o contaminante apresenta alta degradabilidade pelo tempo (HAMADA, 2008; NIPPER et al., 1998).

As respostas dos bioensaios são expressas em um valor de concentração de contaminante absoluto (Toxicidade Aguda) ou uma faixa de sensibilidade da concentração (Toxicidade Crônica) (HAMADA, 2008). As respostas dadas de acordo com o tipo de ensaio podem ser verificadas na Figura 12, onde a toxicidade aguda é expressa por CL50 (Concentração Letal a 50% dos organismos teste) e CE50 (Concentração Efetiva a 50% dos organismos teste). Já a toxicidade crônica, é expressa por CENO (Concentração de Efeito não Observado) e CEO (Concentração de Efeito Observado). Quando há os resultados de toxicidade aguda e crônica pode-se definir a Concentração Inibitória (CI).

Figura 12 - Respostas dos ensaios de ecotoxicidade.



**Legenda:**

**CE50:** Conc. efetiva à 50% dos organismos teste;  
**CL50:** Conc. letal à 50% dos organismos teste;  
**CI:** Conc. Inibitória;  
**CENO:** Conc. de efeito não observado;  
**CEO:** Conc. de efeito observado.

Fonte: Adaptado de Hamada (2008)

### 2.4.1 Ecotoxicidade aplicada ao glifosato

Ensaio de ecotoxicidade empregando sementes avaliam a Toxicidade Crônica, onde obtém-se como resposta efeitos sobre a germinação. O CENO e o CEO são definidos a partir da medição do crescimento da radícula (FANTIN et al., 2009).

O processo de germinação está relacionado aos seguintes fatores: externos (ambientais) e internos (dormência e inibidores). A água é um dos fatores ambientais mais importantes, pois retira a semente do estado de dormência através da reidratação dos tecidos. A partir disso, intensifica-se as atividades metabólicas, a geração de energia e nutrição para desenvolvimento da semente. Neste processo, os contaminantes presentes no meio líquido são absorvidos pelas plantas, acumulados nos tecidos e, em concentrações danosas, causam um retardamento no crescimento.

Devido a presença de resíduos do glifosato em águas e tal composto ser pós-emergente, é essencial avaliar o comportamento da germinação de sementes mediante a este produto em meio aquoso. Além disso, a avaliação da toxicidade utilizando sementes apresenta baixo custo e possui uma sensibilidade razoável para determinar o

efeito do herbicida glifosato em diferentes concentrações sobre os organismos teste. Ademais, é um método rápido e simples para determinar se águas pós-tratadas tiveram a toxicidade reduzida (BRITO-PELEGRINI et al., 2007).

Diversos trabalhos têm demonstrado que as sementes *Lactuca sativa* e *Euruca sativa* são organismos sensíveis ao herbicida glifosato. Fantin et al. (2009) reportou que sementes de alface ao serem expostas a diferentes concentrações do glifosato tiveram redução da germinação e diminuição da emergência de plântulas. Neste mesmo estudo, a autora demonstrou que, em determinadas concentrações, o glifosato inativa o crescimento das sementes de rúcula.

Nascimento et al. (2015) submeteram sementes de alface a diferentes concentrações de glifosato e pôde observar a sensibilidade destas em baixas concentrações, indicando assim que este é bom organismo teste para ser empregado em ensaios de ecotoxicidade. Em outro estudo, Rebessi et al. (2011) indicaram que sementes de rúcula apresentaram perda de sustentação no caule, redução das plântulas e crescimento retardado nas raízes e caule.

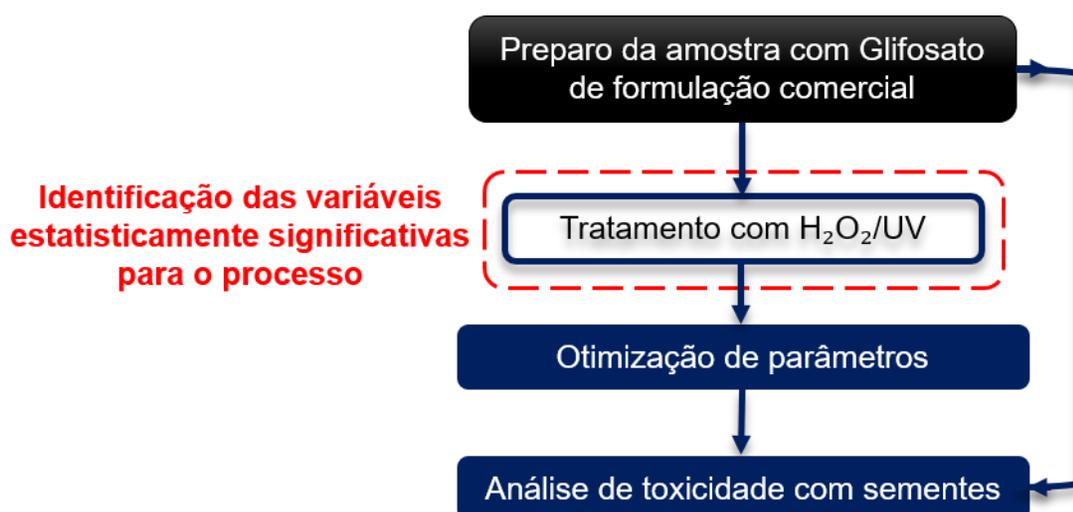
Desta forma, para o presente trabalho, amostras sem tratamento e pós-tratadas com o processo  $H_2O_2/UV$  tiveram a ecotoxicidade avaliada através do emprego das sementes *L. sativa* e *E. sativa* como organismos testes em ensaios de toxicidade crônica de modo estático, a fim de garantir que os subprodutos da reação, apesar de estáveis, não inferem toxicidade à amostra final em relação ao composto primário testado na amostra antes de tratada.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos de tratamento das amostras contendo glifosato com o POA  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  e os testes de avaliação de toxicidade do efluente sem tratamento e pós tratamento, empregando as sementes *Euruca sativa* e *Lactuca sativa*, foram realizados no Laboratório de Tratamento de Águas e Reuso de Efluentes (LabTare), Escola de Química – UFRJ.

As etapas realizadas neste trabalho estão representadas na forma de diagrama na Figura 13, a qual indica que, após o preparo da amostra com o glifosato comercial, o tratamento com o POA foi realizado num cenário experimental, a fim de se identificar as variáveis estatisticamente significativas para o processo e encontrar o caminho da otimização dado pela análise do planejamento. Após identificação dos fatores relevantes, foi realizada a determinação do cenário ótimo de acordo com as variáveis importantes e, por fim, a análise de toxicidade antes do tratamento e após o tratamento. Além disso, os reagentes utilizados, o preparo das amostras, métodos de detecção e analíticos, otimização de parâmetros, bem como descrição do ensaio de toxicidade serão dadas nos próximos itens deste capítulo.

Figura 13 - Descrição da rota de trabalho



### 3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados foram: glifosato para padrão (98 % de pureza, Ak Scientific), glifosato comercial (Round up WG, 79,25 %, Monsanto), peróxido de hidrogênio (581,45 g/L, Peróxidos do Brasil), ninidrina (Química Moderna, P.A.), molibdato de sódio dihidratado (Êxodo Científica), bissulfito de sódio (Vetec, P.A.), ácido sulfúrico (95 – 98 %, Bio-Grade) e meta vanadato de amônio (Vetec, P.A.).

### 3.2 Remoção de Glifosato em Reator H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

#### 3.2.1 Testes preliminares

Testes preliminares foram conduzidos para identificação do comportamento da degradação do composto alvo removendo uma das variáveis do processo (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV) e comparando estas com um experimento com ambas as variáveis. Tais testes foram feitos com uma concentração inicial do glifosato de 50 mg/L, 60 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH 8,0 por 180 minutos de contato. A concentração do contaminante, peróxido de hidrogênio inicial e pH foram estabelecidos a partir da literatura, a qual foram empregados em diferentes trabalhos de processos oxidativos avançados para promover a degradação do herbicida glifosato (ASSALIN et al., 2010; MANASSERO et al., 2010; YUAN et al., 2018). Além disso, alíquotas de cada teste foram retiradas nos tempos de: 0, 36, 72, 108, 144 e 180 minutos e a remoção do herbicida foi estimada pelo método de Bhaskara e Nagaraja (2006).

Cinéticas de remoção de glifosato foram calculadas através do modelo de *pseudo-primeira-ordem* (Equação 1), onde C<sub>0</sub> e C são as concentrações inicial (t = t<sub>0</sub> = 0) e final (t = t<sub>0+i</sub>) do herbicida, t é o tempo de reação e k<sub>obs</sub> é a constante cinética de *pseudo-primeira-ordem*. Este modelo cinético é caracterizado por representar reações em que um dos reagentes está em excesso (GONZÁLEZ UREÑA, 2001).

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{obs} \times t \quad \text{(Equação 1)}$$

### 3.2.2 Planejamento Experimental

A propriedade de interesse, ao se realizar um experimento, é chamada de resposta. Diversas são as variáveis que podem influir numa resposta. Por exemplo, quando se busca o rendimento de uma reação, estas podem ser: pH do meio, temperatura, tempo de reação e dosagem dos reagentes. As variáveis são conhecidas como fatores ou como parâmetros. Ademais, a resposta também pode ser influenciada pelo nível dos parâmetros, ou seja, os valores diferentes atribuídos a estes (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; CALADO, VERÔNICA; MONTGOMERY, 2003).

Planejamento experimental é uma ferramenta estatística voltada para a investigação da influência dos parâmetros e seus respectivos níveis na resposta de maior relevância. Com esta ferramenta, é possível satisfazer diferentes objetivos ao se realizar um experimento, tais como: encontrar maior concordância entre valores nominais e pretendidos, bem como reduzir tempo de um determinado processo, reduzir custos e alcançar um rendimento mais elevado de um processo (CALADO, VERÔNICA; MONTGOMERY, 2003).

Objetiva-se empregar o planejamento experimental no presente estudo com a finalidade de apontar as variáveis estatisticamente significativas para o processo  $H_2O_2/UV$  na degradação de glifosato. Desta forma, será possível identificar quais parâmetros conferem maior influência na resposta, assim como no intervalo de seus respectivos níveis que conferem maior remoção do contaminante. Assim, o planejamento fatorial estatístico completo se mostra ideal para esta finalidade (tipo simultâneo), no qual analisa todas as possíveis interações da variabilidade dos níveis de cada fator sobre a resposta, calculando assim o efeito final dos parâmetros empregados no processo. Além disso, apesar deste tipo de planejamento não indicar o ponto ótimo, este indica o caminho para que esta região seja alcançada (ARAUJO, 2008).

Neste trabalho, foi empregado o programa *Statística 6.0* (Statsoft) para a condução do planejamento experimental do tipo fatorial completo  $2^3$ , no qual o valor 2 é referente ao número de níveis (inferior e superior) e 3 ao número de parâmetros independentes, o que resulta em 8 experimentos. No entanto, foram realizadas 3 corridas em ponto central, a fim de se identificar o caminho de otimização através de uma curva de superfície de resposta, resultando assim em 11 corridas totais, tendo como fatores independentes (ou

parâmetros) a concentração inicial de glifosato, razão molar de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:DQO e pH inicial; e fatores dependentes (ou resposta) TOC e DQO. As condições experimentais, assim como as variáveis e os níveis empregados (-1; 0; +1) no programa estão disponíveis na Tabela 10.

**Tabela 10 – Condições para realização do planejamento experimental**

<b>Variável</b>	<b>Valor</b>
Concentração inicial de glifosato (mg/L)	50; 100 e 150
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO	1:1 = 1; 1:2 = 0,5; e 3:1 = 0,33
pH inicial	4,4; 6,2 e 8,0
Tempo de reação (min)	60
Temperatura (°C)	22 - 24
Resposta final em % de remoção	DQO e TOC

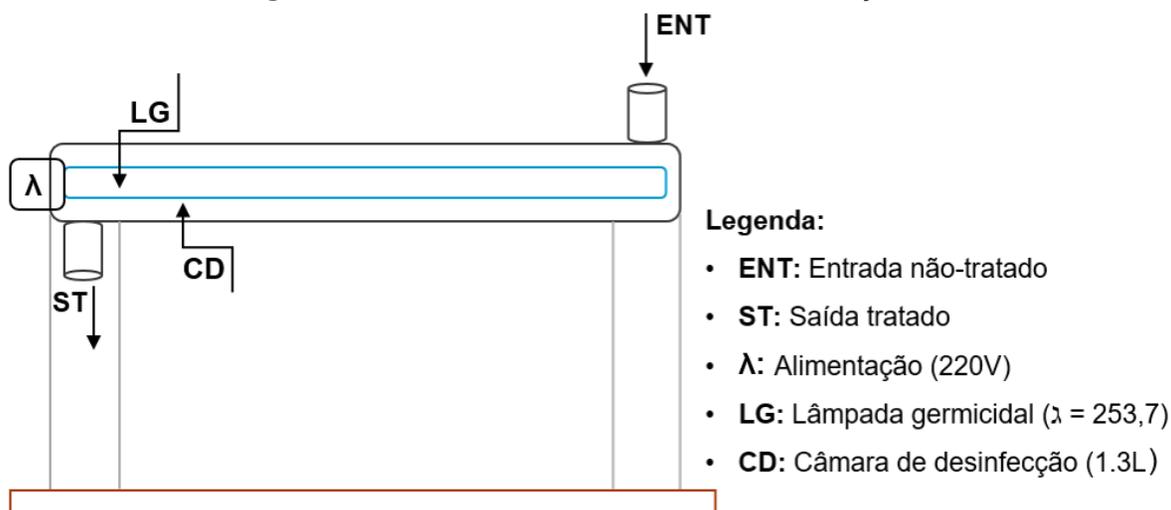
Para os cálculos de eficiência de remoção (%) de TOC e DQO foi utilizada a Equação 2, onde C<sub>0</sub> e C são as concentrações inicial (t = t<sub>0</sub> = 0) e final (t = t<sub>0+i</sub>) do herbicida.

$$\% \text{ Remoção} = 100 \times (C_0 - C) / C_0 \quad (\text{Equação 2})$$

A validação do planejamento experimental foi realizada com dosagens de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> iguais a 60, 90 e 180 mg/L, concentração de glifosato fixa em 50 mg/L e variação do pH de 4,4 a 8,0. Além disso, um tempo reacional de 180 minutos foi empregado, objetivando-se alcançar a total mineralização do composto, o qual não foi possível com o tempo empregado no planejamento (1h). Maiores elucidacões sobre estes testes podem ser encontradas no item 4.4.

As reações de fotodegradação do glifosato foram realizadas em um foto-reator cilíndrico de aço inoxidável (modelo UV GPJ-JUNIOR) com uma lâmpada de arco voltaico de mercúrio de baixa pressão (Figura 14), protegida por um tubo de quartzo acoplado no interior do equipamento. O foto-reator opera em modo de batelada com uma lâmpada germicidal ( $\lambda = 253,7 \text{ nm}$ ) localizada no eixo axial da câmara de desinfecção de capacidade máxima de 1300 mL.

Figura 14 - Detalhamento do foto-reator cilíndrico de aço inoxidável



A estabilização da lâmpada por 10 minutos, anteriores ao início das reações, é uma etapa fundamental para evitar flutuações nos valores de medição de irradiação, bem como para garantir a limpeza do sistema. Assim, as diferentes condições de solução de glifosato (Tabela 10) foram inseridas após esse tempo.

### 3.2.3 Métodos Analíticos

As amostras antes e depois do tratamento foram submetidas às análises de TOC, DQO,  $H_2O_2$  residual e absorvância (Tabela 11), além da quantificação do glifosato pelo método de Bhaskara e Nagaraja (2006) descrito no item 3.2.4. Para realização dos métodos descritos, alíquotas das amostras foram coletadas e analisadas de pronto ou acondicionadas em geladeira para análise posterior em no máximo um dia. A fim de se evitar resultados superestimados devido a ação do peróxido de hidrogênio residual, uma solução de 100 mg/L de bissulfito de sódio foi preparada e utilizada para interromper a reação de oxidação após o tempo de investigação. O volume de bissulfito pipetado na amostra foi proporcional ao valor determinado pela análise de  $H_2O_2$  descrito na Tabela 11.

Tabela 11 - Descrição dos métodos analíticos

Parâmetros	Método	Equipamento
TOC <sup>(1)</sup>	5310 B	Analyzer-Hipertoc 1000
DQO <sup>(1)</sup>	5220 D – faixa baixa	Espectrofotômetro Hach DR-2800
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> residual <sup>(2)</sup>	Colorimétrico (466 nm)	Espectrofotômetro Hach DR-2800
Absorbância	Varredura (200 - 700 nm)	Shimadzu UV - 1800
Quantificação do Glifosato <sup>(3)</sup>	Colorimétrico (570 nm)	Shimadzu UV - 1800

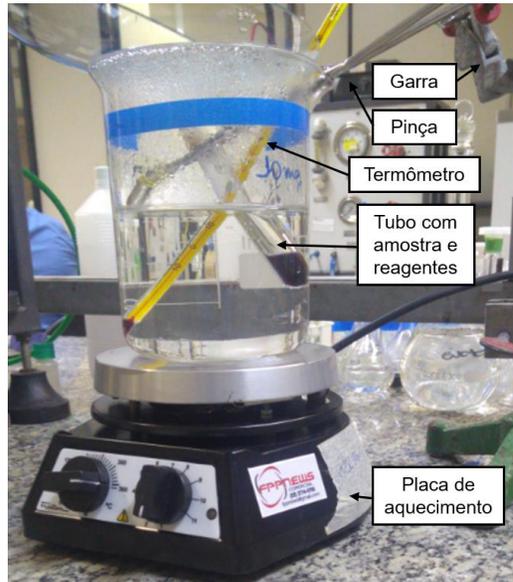
Fonte: APHA (2012)<sup>(1)</sup>; Oliveira (2005)<sup>(2)</sup>; Bhaskara e Nagaraja (2006)<sup>(3)</sup>

### 3.2.4 Quantificação do Glifosato: Preparo da Curva e Validação da Metodologia

Solução de 100 µg/mL de glifosato padrão em água deionizada foi preparada e a partir desta, diluições seriadas foram feitas para construção da curva de calibração do método de detecção em diferentes pH (natural = 4,4; 6,2; 8,0). Desta forma, foram obtidas soluções com concentrações finais de glifosato variando entre 0,1 e 3,5 µg/mL (satisfazendo-se a Lei de Lambert-Beer). Solução de 1000 µg/mL de glifosato foi utilizada para realização dos experimentos de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV.

Solução cromogênica de 5%, utilizada para obtenção do reagente colorimétrico, foi preparada através da dissolução de 5g de ninidrina (2,2-diidroxi-hidríndeno-1,3-diona) em béquer com água Milli-Q e avolumado em balão volumétrico de 100 mL. Através da dissolução de 5g de molibdato em béquer com água Milli-Q e avolumado em balão volumétrico de 100 mL, pôde-se obter a solução catalisadora de 5%. Para obtenção do reagente colorimétrico, 250 µL da amostra contendo glifosato a ser quantificado, foi disposta em um frasco de vidro, no qual teve adicionado 1 mL da solução de 5% de ninidrina, 1 mL da solução de molibdato de sódio e, em seguida, levado a aquecimento a 100 ± 2°C por 5 minutos (Figura 154). O produto reacional foi o aparecimento da cor púrpura *Ruhemann*, na qual varia-se a intensidade com a concentração do herbicida no meio (NAGARAJA; BHASKARA, 2006).

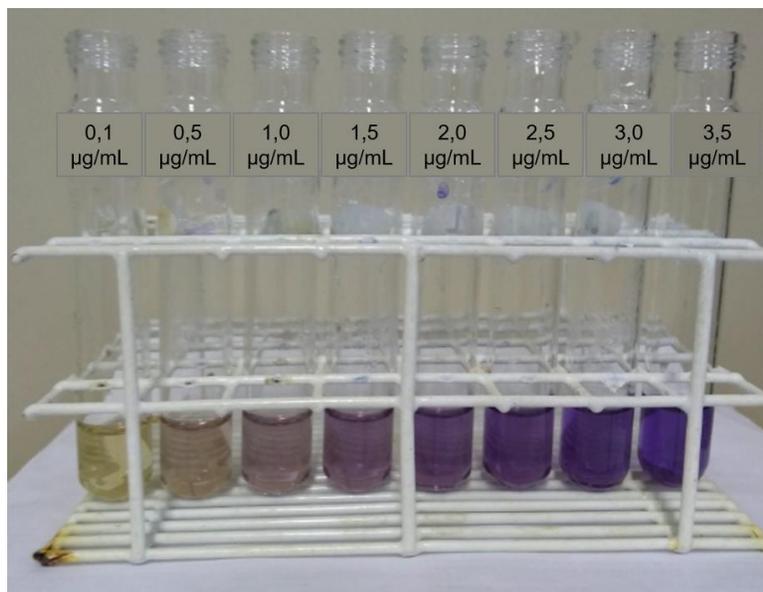
Figura 15 - Estrutura de banho de aquecimento para obtenção do roxo de *Ruhemann*



Fonte: próprio autor.

Após a reação em aquecimento, a amostra foi resfriada em temperatura ambiente, avolumada com água deionizada para 10 mL, e a quantificação do glifosato foi realizada a 570 nm em espectrofotômetro (Shimadzu UV – 1800). Este mesmo procedimento foi realizado para construção da curva de calibração (Figura 16).

Figura 16 - Curva de calibração construída pelo método de Bhaskara e Nagaraja (2006)



Fonte: próprio autor.

Para validação desta metodologia, foi utilizada a ferramenta de validação desenvolvida por Ribeiro et al. (2008), a qual consiste em uma planilha que estima figuras de mérito para validação de métodos analíticos. O Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) são descritos como sendo indicadores do bom desempenho da técnica. No Brasil, os órgãos que regulam o procedimento de validação de metodologias são: Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Instrumental (INMETRO) (RIBEIRO et al., 2008).

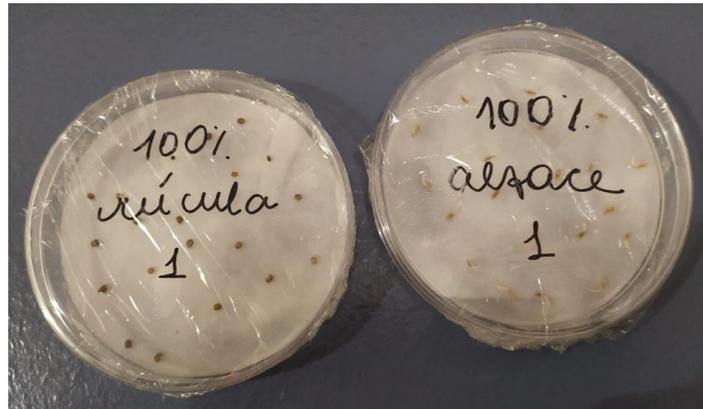
A partir dos valores de LD e LQ define-se a sensibilidade de um método. O primeiro refere-se à detecção da menor concentração da espécie de interesse pelo método utilizado e o segundo estima a mais baixa concentração dentro de limites de precisão e exatidão do método (RIBEIRO et al., 2008).

Desta forma, os valores de LD e LQ foram determinados, comparados com os estimados pelos autores da técnica e as curvas de calibração tiveram o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) comparado com o mínimo estabelecido pelas agências reguladoras para validação da metodologia.

### **3.3 Avaliação da Toxicidade**

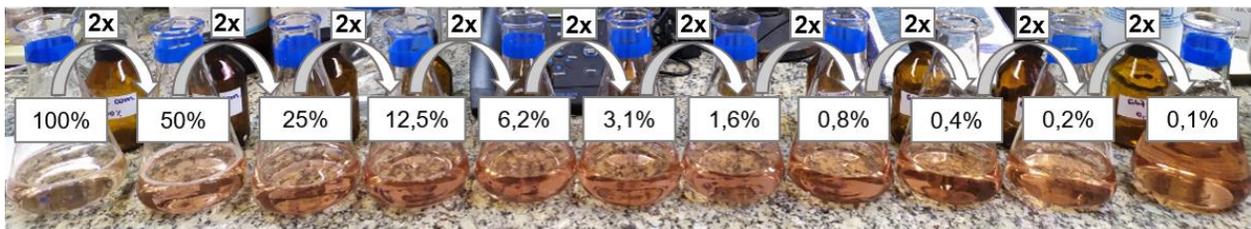
O potencial de germinação foi avaliado a partir da disposição de 20 sementes de *Euruca sativa* ou *Lactuca sativa* (ISLA Sementes LTDA.) em placa de Petri com papel de filtro quantitativo (Adria Laboratórios – faixa preta) conforme mostra a Figura 17. Tais organismos testes foram expostos durante cinco dias a 1,5 mL de amostra, a qual foi diluída a fim de se identificar as diluições que afetam e não afetam o crescimento das sementes. Esta diluição foi feita em modo seriado, como pode ser visto na Figura 18. Além disso, a água de diluição empregada foi preparada com fertilizante vegetal (Orquídea Garden) e água deionizada, objetivando assim, propiciar um meio adequado à germinação de modo que somente a interferência do agente estressor (herbicida glifosato) possa ser visualizada (BRITO-PELEGRINI et al., 2007).

Figura 17 - Placas com organismos testes, vedadas e preparadas para ensaio



Fonte: próprio autor

Figura 18 - Diluição seriada da concentração do agente estressor



Fonte: próprio autor

Após o preparo do meio, as placas foram seladas com papel filme e mantidas em uma incubadora (SOLAB BOD SL-224) com uma faixa de temperatura de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  e um fotoperíodo de 8/16 horas (claro/escuro) por cinco dias. Neste trabalho, as sementes testes foram expostas a três amostras: (1) Bruto, (2) não-tratado e (3) pós-tratado, nas quais, as condições de teste utilizadas para obtenção de cada uma pode ser visualizada na Tabela 12. A amostra (1) foi empregada com o objetivo de melhor visualizar o comportamento da germinação em maior concentração do contaminante (500 mg/L inicial corresponde a diluição de 100% encontrada na Tabela 12). Os ensaios foram feitos em duplicata, incluindo o grupo controle negativo contendo apenas água de diluição.

**Tabela 12 - Concentrações de glifosato em cada diluição das amostras empregadas na avaliação da toxicidade com as sementes de *E. sativa* e *L. sativa***

<b>Diluição % (v/v)</b>	<b>Bruto<sup>(1)</sup> (mg/L)</b>	<b>Não-tratado<sup>(2)</sup> (mg/L)</b>	<b>Pós-tratado<sup>(3)</sup> (mg/L)</b>
100%	500,00	50,00	12,45
50%	250,00	25,00	6,20
25%	125,00	12,50	3,10
12,50%	62,50	6,20	1,60
6,20%	31,25	3,10	0,80
3,10%	15,63	1,60	0,40
1,60%	7,81	0,80	0,20
0,80%	3,91	0,40	0,10
0,40%	1,95	0,20	0,05
0,20%	0,98	0,10	0,03
0,10%	0,49	0,05	0,01

Condições das amostras: <sup>(1)</sup>Glifosato inicial = 500 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial = 0 mg/L e pH 4,4; <sup>(2)</sup>Glifosato inicial = 50 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial = 60 mg/L e pH 8,0; <sup>(3)</sup>Glifosato inicial após tratamento = 12,45 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicial = 0 mg/L e pH 8,0.

### 3.3.1 Determinação da Germinação e Análise dos dados

A germinação foi determinada a partir da medição do crescimento da radícula com o auxílio de um paquímetro digital. Para análise estatística dos resultados da medição, utilizou-se o teste de hipótese de bioequivalência no programa TOXTAT 3.3 para estimar a ocorrência ou não do efeito tóxico nas amostras: não-tratado (50 mg/L) e pós-tratado (12,45 mg/L). Tal análise foi conduzida a partir da comparação dos resultados do controle com as demais amostras (ERICKSON; MCDONALD, 1995).

O teste de bioequivalência permite avaliar se a média da germinação no controle difere estatisticamente da média das amostras contendo o herbicida, considerando-se não somente o efeito estatístico puramente, mas biologicamente significativo (ERICKSON; MCDONALD, 1995; PRÓSPERI, 2002).

Os testes de hipótese foram realizados inicialmente averiguando a normalidade dos dados com o Teste de Qui-Quadrado. Em seguida, para determinação da homogeneidade da variância, aplicou-se o Teste de Barlett para os dados não transformados. Após verificação da normalidade e homogeneidade dos dados, ou seja, verificando-se que o grupo amostral apresenta comportamento similar e foram selecionados de modo aleatório, admitindo-se assim a distribuição normal, procedeu-se com os testes de comparações múltiplas entre as médias das amostras de interesse e o controle (CALADO, VERÔNICA; MONTGOMERY, 2003; ERICKSON; MCDONALD,

1995). A fim de se comparar e validar o resultado estimado estatisticamente entre as médias, foram empregados os Testes de Dunnett, Williams e Bonferroni. A significância estatística foi mantida em  $\alpha = 0,05$ .

Além disso, a diferença entre as médias encontradas nos testes indicaram a Concentração de Efeito Observável (CEO) e Concentração de Efeito Não-Observável (CENO). O CEO é definido como a menor concentração que causa efeito deletério estatisticamente significativo para o parâmetro avaliado, já o CENO aponta a maior concentração do contaminante que não causa efeito prejudicial ao organismo teste (MAGALHÃES, D.P. & FERRÃO FILHO, 2008). Assim, após identificação no programa das diluições que apresentaram essa diferença estatística significativa, os conceitos de CEO e CENO foram aplicados para localização das concentrações que apresentaram ou não efeito na germinação das sementes.

#### **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste estudo. Inicialmente serão mostradas as etapas de validação do método de detecção do glifosato em águas, visto que o método não foi proposto para águas pós-tratadas e sim para águas de superfície e subterrâneas. Além disso, será discutida uma proposta de adaptação desta metodologia de detecção do glifosato aplicado a amostras pós-tratadas com o processo  $H_2O_2/UV$ . Após isso, serão demonstradas varreduras preliminares para identificação do comportamento da degradação do composto mediante a remoção de uma das variáveis do processo ( $H_2O_2$  e UV) e comparando-se estas com todos os fatores da reação inclusos. Em seguida, serão apontadas, por análise estatística, as variáveis que influenciam a remoção de DQO e a mineralização do composto através de análise de TOC. Após a identificação dos parâmetros reacionais e do refinamento em diferentes condições dos fatores do método, um caminho para uma condição otimizada foi traçado. Por fim, será exibida a toxicidade antes e após o emprego do processo de tratamento.

#### 4.1 Validação da metodologia de detecção do glifosato

Para validação da metodologia proposta por Nagaraja e Bhaskara (2006), curvas de calibração em diferentes pH (4,4; 6,2 e 8,0) com glifosato de pureza 98% foram construídas a fim de se identificar se o comportamento zwitteriônico do glifosato teria alguma influência na leitura em 570 nm e se o pico de leitura seria deslocado ou não devido a isso. Os resultados do  $R^2$  (coeficiente de determinação), equações das retas, Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ) para cada pH estão fornecidos na Tabela 13. Já as curvas de calibração, bem como as figuras das varreduras descontando os valores de brancos, podem ser encontrados no Apêndice I.

Tabela 13 - Dados de validação da metodologia de detecção

pH	Equação da reta	$R^2$	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
4,4	$Y = 0,08196 \cdot X - 0,01292$	0,9904	0,0293	0,1061
6,2	$Y = 0,08351 \cdot X - 0,02705$	0,9726	0,0622	0,2671
8,0	$Y = 0,08532 \cdot X - 0,03819$	0,9753	0,0543	0,2557

Legenda:  $R^2$  = coeficiente de determinação; LD = limite de detecção; LQ = limite de quantificação

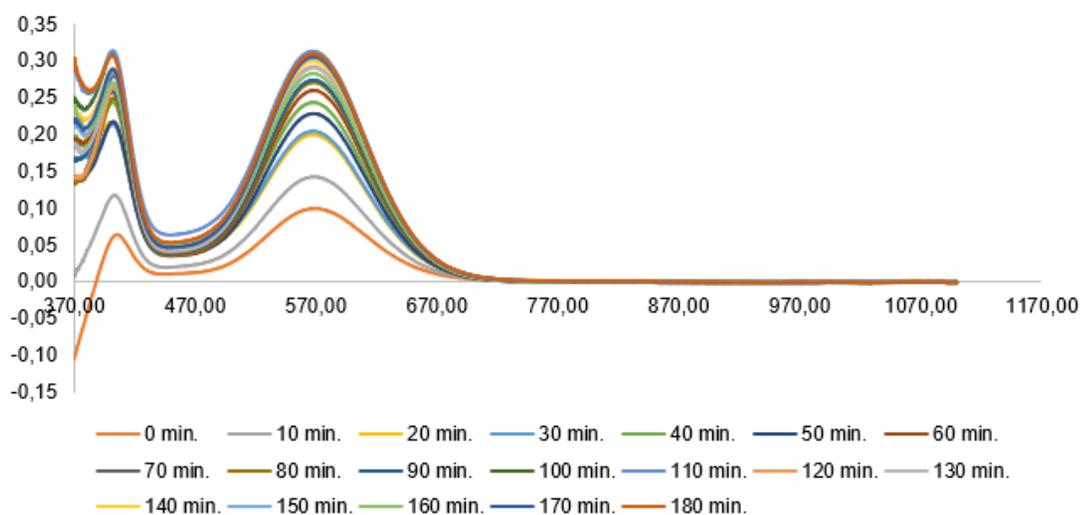
De acordo com os parâmetros fornecidos pelo INMETRO (2016), pode-se identificar que as curvas apresentam ótima linearidade analítica, pois os valores dos coeficientes de determinação se encontram acima de 0,90. Além disso, os valores de LD e LQ reportados por Nagaraja e Bhaskara (2006) são, respectivamente: 0,04 e 0,11. Desta forma, os valores encontrados neste trabalho estão de acordo com o reportado na literatura. Assim, como os autores do estudo citado anteriormente reportaram um pico menor na faixa de 410 – 460 nm, em todas as varreduras foi encontrado este mesmo pico que, segundo citam os autores como sendo menos expressivo quando comparado com o de 570 nm (ANEXO I). Ademais, o roxo de *Ruhemann* teve máxima absorção no UV-VIS em 570 nm nas varreduras realizadas em todos os pHs testados, o que também está de acordo com a metodologia proposta. Portanto, a metodologia se mostra validada e adequada para ser empregada nas leituras de glifosato neste trabalho.

#### 4.1.1 Aprimoramento do método de detecção

A metodologia desenvolvida pelos autores Bhaskara e Nagaraja (2006) foi voltada para a detecção do herbicida glifosato em águas de superfície e subterrâneas. No presente estudo, essa metodologia foi utilizada para detecção do contaminante em amostras de águas pós tratadas pelo POA  $H_2O_2/UV$ . Como problema encontrado, a absorvância das amostras deveria apresentar uma diminuição como efeito do tratamento, no entanto, estavam apresentando um aumento após o tempo de contato da reação, ou seja, um comportamento contrário ao esperado (ARANHA; ARANHA; RIBEIRO, 2016).

A Figura 19 apresenta um teste realizado somente com a luz UV para degradação de glifosato, onde alíquotas foram coletadas a cada 10 minutos durante 180 minutos. Com o passar do tempo reacional, esperava-se uma redução de menos de 10%, devido à ausência do agente oxidante da reação, porém, como pode ser observado na figura, há um aumento da absorvância. Aranha (2016) relatou que, ao empregar a mesma técnica para detecção do glifosato em amostras pós-tratadas por  $TiO_2/UV$ , este mesmo comportamento na leitura foi detectado. No mesmo estudo foi reportado que esse fenômeno pode estar relacionado ao erro de 2% da leitura e a não distinção por espectrofotometria do composto principal e dos secundários gerados pelo processo de oxidação.

**Figura 19 – Varredura no espectro de UV-vis pelo tempo no qual a amostra contendo 50 mg/L de glifosato ficou em contato com a luz UV por 180 minutos e pH = 8,0.**



De fato dois subprodutos estáveis podem ser os causadores da interferência na leitura. O caminho da degradação pelo POA  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  descrito no item 2.3.1.1 indica a geração de nitrato e fosfato como produtos secundários e estes, segundo Bhaskara e Nagaraja (2006), podem interferir na leitura. No entanto, é necessário investigar se a quantidade destes interferentes gerados está dentro do limite aceitável pela técnica, que é, para ambos os subprodutos, de  $300 \mu\text{g}/\text{mL}$  (NAGARAJA; BHASKARA, 2006).

O presente trabalho adotou como aprimoramento desta técnica, o armazenamento das amostras em contato com os reagentes da leitura sob refrigeração por até 10 horas. A refrigeração foi empregada a fim de se manter a amostra em conservação e o longo tempo foi adotado para aumentar a probabilidade da colisão efetiva entre as partículas dispostas no meio. Desta forma, a colisão entre as espécies pôde provavelmente resultar numa leitura efetiva dos grupamentos alvos, diminuindo assim a probabilidade de menores tempos de contato levarem a erro de leitura (BRASIL, 2017; MAIA CIRINO; ROBINSON DE SOUZA, 2010).

Apesar desta abordagem ter se mostrado efetiva para leitura das amostras (Figura 20), é necessária uma melhor investigação acerca do mecanismo que levou a uma adequação positiva para amostras tratadas por  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Além disso, é interessante o aprimoramento desta metodologia para detecção em amostras tratadas por outros processos oxidativos.

## 4.2 Testes preliminares

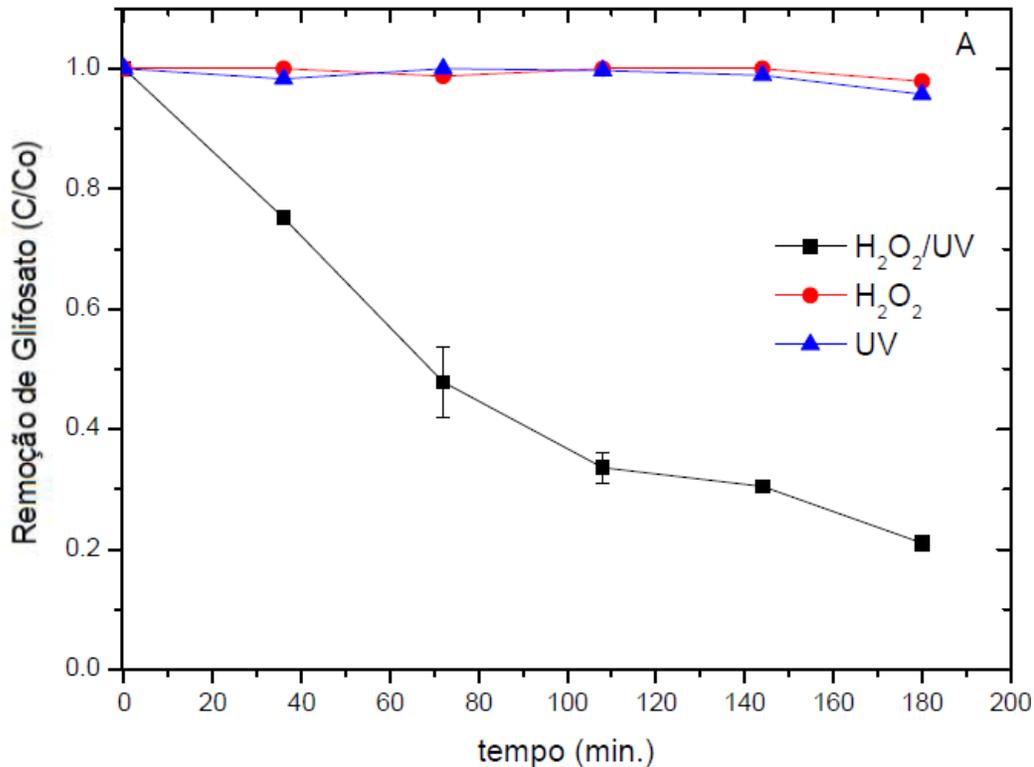
Testes preliminares ao planejamento experimental foram realizados a fim de confirmar a efetividade do POA  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  na degradação do glifosato através da irradiação UV, e com somente o agente oxidante  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Na Figura 20A são apresentados os resultados obtidos a partir da solução inicial contendo glifosato ( $50 \text{ mg}/\text{L}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $60 \text{ mg}/\text{L}$  no caso das reações com este agente) a  $\text{pH} = 8,0$ . Somente  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou UV não foram suficientes para promover a degradação do herbicida. Diferentemente de quando o POA  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  é aplicado à solução de glifosato, onde remoções de até 80% são observadas no período total de 180 minutos.

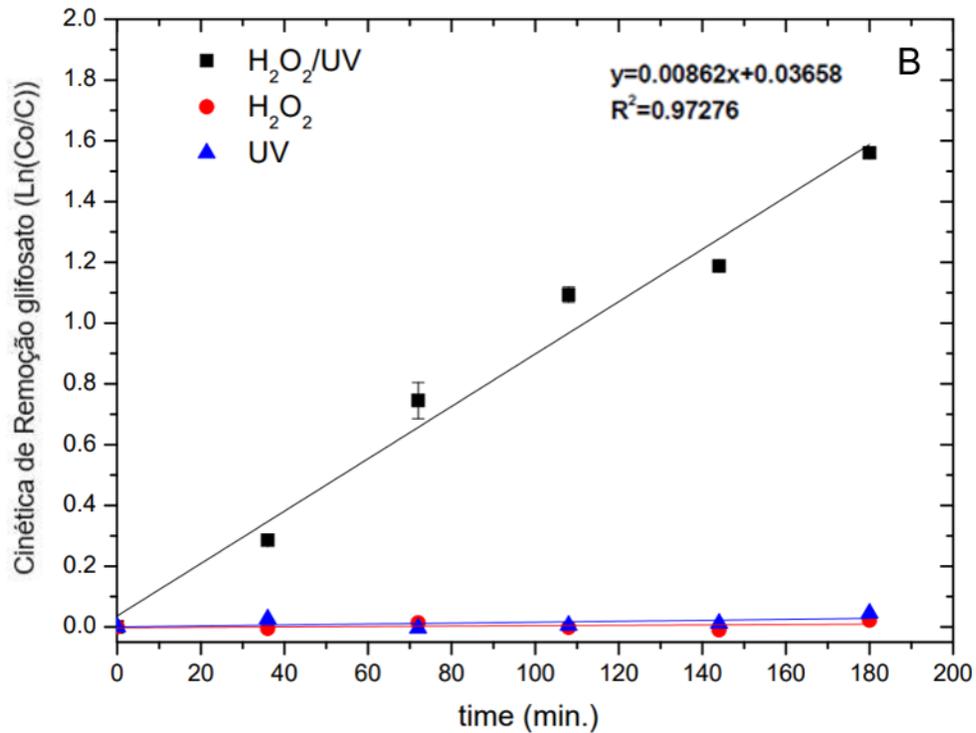
A cinética de degradação de glifosato (Figura 20B) foi calculada de acordo com o modelo de pseudo-primeira ordem descrito na Equação 1. Como não houve degradação

do glifosato para os tratamentos com  $\text{H}_2\text{O}_2$  e UV, o  $k_{obs}$  não pôde ser determinado. Para o tratamento com POA  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , o  $k_{obs}$  foi de aproximadamente  $0.009 \text{ min}^{-1}$ . Fotografias das amostras podem ser encontradas no Apêndice II.

De acordo com Assalin et al. (2010), somente a radiação UV não foi capaz de promover a degradação do composto, o que está em concordância com o comportamento encontrado no presente trabalho. Lund-Hoie Kare e Friestad (1986) indicaram que o glifosato é relativamente estável em presença de UV (YADAV; KAUR; KAUR, 2017). Além disso, somente o  $\text{H}_2\text{O}_2$  também não é suficiente para a degradação do glifosato pois, o herbicida apresenta resistência à degradação por oxidação química com potencial de redução da faixa do peróxido de hidrogênio (LUND-HOIE, KARE; FRIESTAD, 1986; YADAV; KAUR; KAUR, 2017). Manassero et al. (2010) alcançou 76% de remoção de glifosato em 5 horas e Bourgeois (2012) obteve uma mineralização do composto de 52% após 1.5 horas de reação, ambos utilizaram a combinação  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , valores de pH neutro, lâmpada de baixa pressão e maiores dosagens de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Tabela 9).

Figura 20 – Remoção de glifosato (A) e sua cinética de remoção (B) em diferentes processos:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ;  $\text{H}_2\text{O}_2$  e UV. Condições iniciais: glifosato = 50 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 60 mg/L e pH = 8,0





### 4.3 Identificação das variáveis estatisticamente significativas para o processo

#### 4.3.1 Variáveis que influenciam a remoção do TOC

A análise de TOC para verificação da eficiência dos POA é de extrema relevância, pois é possível detectar se a mineralização do composto foi alcançada ou não. Isto indica que tanto o composto alvo quanto seus subprodutos gerados foram totalmente degradados a água e dióxido de carbono (DA FONSECA ARAUJO; YOKOYAMA; TEIXEIRA, 2006).

Para identificar as variáveis significativas do processo empregado, o planejamento experimental estatístico foi utilizado. Na Tabela 14 é possível observar as variáveis dependente (TOC) e independentes e seus respectivos níveis representados por: (+1) como nível superior; (0) ponto central; e (-1) como nível inferior.

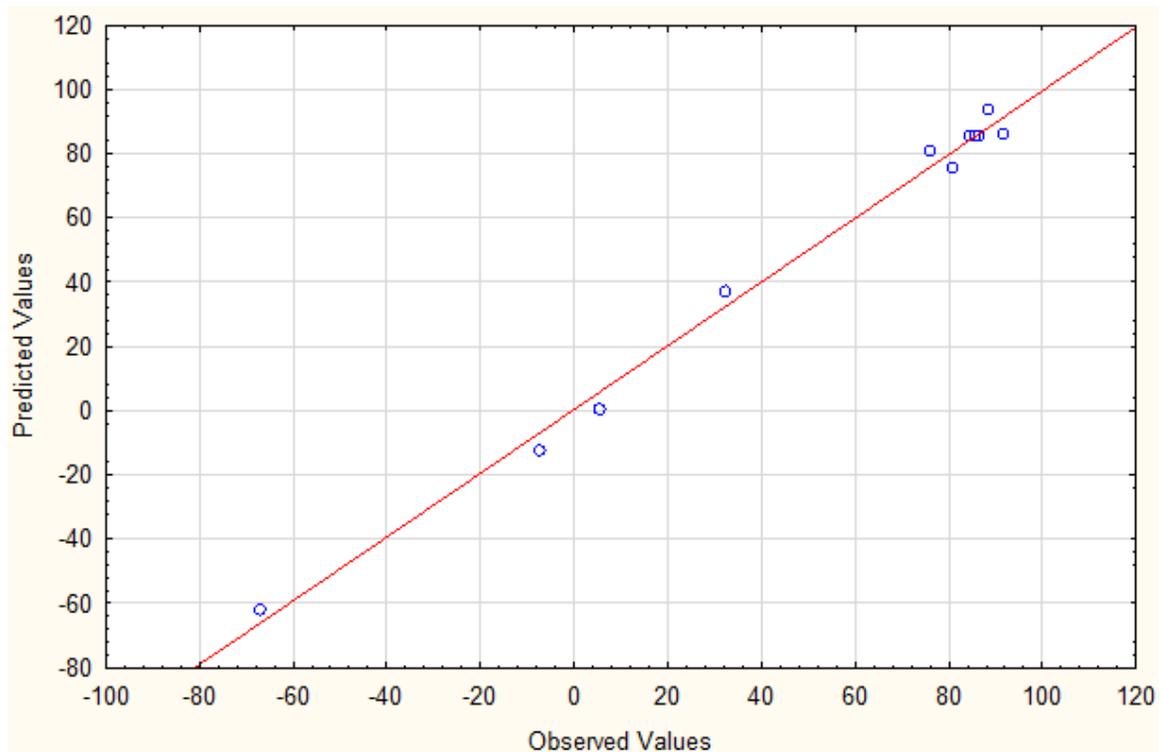
**Tabela 14 - Resposta do Planejamento Estatístico empregado para estudo da remoção de TOC em amostras contendo diferentes concentrações de glifosato**

Ensaio	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO]	Glifosato <sub>0</sub> (mg/L)	TOC <sub>f</sub> (mg/L)	TOC <sub>0</sub> (mg/L)	Remoção de TOC (%)
1	4,4	1:1	50	102,2	95,2	-7,3
2	8,0	1:1	50	14,46	60,0	75,9
3	4,4	1:3	50	94,85	139,8	32,2
4	8,0	1:3	50	11,91	139,8	91,5
5	4,4	1:1	150	318,5	190,5	-67,2
6	8,0	1:1	150	34,66	180,0	80,7
7	4,4	1:3	150	264,4	279,7	5,5
8	8,0	1:3	150	32,38	279,7	88,4
9	6,2	1:2	100	20,62	151,9	86,4
10	6,2	1:2	100	21,91	151,9	85,6
11	6,2	1:2	100	23,57	151,9	84,5

De acordo com os resultados obtidos é possível observar que os valores menores de pH (4,4) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/DQO - 1:1) levaram a um aumento do TOC de 67,2 e 7,3%, provavelmente pela formação de subprodutos orgânicos, que pode estar relacionado a dissociação do glifosato em diferentes pH. Essa premissa pode ser confirmada com a análise de ambos pH 6,2 e 8,0, no qual a remoção de TOC atinge níveis maiores que 75%. De acordo com a Figura 6, entre os pH 2,2 a 5,4 o glifosato apresenta duas dissociações, uma no grupamento carboxílico e outra no fosfato, já para pH na faixa de 5,4 e 10,2, encontra-se com três dissociações, com duas no fosfato. Além disso, considerando a Figura 11, a reação inicial de degradação do glifosato ocorre pela remoção do fosfato da molécula, na qual a energia de ativação da reação será menor quanto mais dissociada for.

Na Figura 21, é possível observar a curva de regressão linear gerada pelos valores experimentais obtidos e os valores preditos pelo modelo. Observa-se que os resultados obtidos estão próximos da linha de predição, o que indica que, dentro de um intervalo de 95% de confiança, para um valor de correlação de 0,99237, cerca de 99% da resposta é explicada pela regressão linear. Assim, é possível dizer que o modelo é válido para a interpretação dos resultados do planejamento.

Figura 21 - Regressão linear para os valores obtidos e preditos do modelo gerado a partir do planejamento estatístico com a variável dependente TOC



Para identificação dos fatores e interações significativas, observa-se a Tabela de ANOVA (Tabela 15). Fatores e interações que geram valor de  $p\text{-level} \leq 0,05$  possuem 95% ou mais de confiança. Ainda, é possível visualizar os valores marginalmente significativos, os quais se encontram entre 0,05 e 0,1. Acima de 0,5 os fatores e interações são considerados pouco significativos estatisticamente (CALADO, VERÔNICA; MONTGOMERY, 2003). Todas as variáveis (ou fatores) e interações apresentaram-se estatisticamente significativas para a resposta de TOC, com  $p\text{-value} < 0,05$ .

Tabela 15 - Análise de Variância (ANOVA) para planejamento experimental – TOC

Fator	Variância	Graus de liberdade	F	$p\text{-level}$
(1) pH	20643,67	1	11342,68	0,000088
(2) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2295,03	1	2522,01	0,000396
(3) Glifosato inicial	901,00	1	990,11	0,001008
(1)*(2)	987,90	1	1085,61	0,000920
(1)*(3)	974,61	1	1071,00	0,000932
(2)*(3)	80,01	1	87,92	0,004282
Erro puro	1,82	2		
Total	27905,41	10		

Analisando esta tabela, observa-se que as variáveis que influenciam significativamente a remoção do TOC de amostras contendo glifosato são pH, concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e glifosato inicial. Além dessas, as interações pH\* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH\*Glifosato inicial e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\*Glifosato inicial também apresentaram valores de *p-value* estatisticamente significativos para a remoção do TOC. Nenhuma das interações foi determinada como marginalmente significativa.

Os efeitos das variáveis e interações estatisticamente significativas na resposta (TOC) são importantes para seleção de parâmetros que possuem maior influência nos resultados experimentais. Tal efeito é calculado pelo *software* e consiste na divisão do valor do coeficiente pelo erro experimental. O resultado dessa divisão pode ser: (i) positivo: indicando que, quando o fator passa do nível inferior para o superior, causa um aumento na resposta; e (ii) negativo: quando o fator passa do nível superior para o inferior causa uma retração na resposta (CALADO, VERÔNICA; MONTGOMERY, 2003; FONSECA, 2003). A Tabela 16 apresenta os efeitos para o planejamento estatístico em questão.

**Tabela 16 - Cálculo dos efeitos dos fatores e interações na resposta TOC: Coeficiente, Erro Padrão e Efeito (T(2))**

<b>Fator</b>	<b>Coeficiente</b>	<b>Erro Padrão</b>	<b>Efeito (T(2))</b>
(1) pH (L + Q)	133,0201	1,341379	197,8813
(2) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-33,8750	0,674537	-50,2196
(3) Glif. Inicial	-21,2250	0,674537	-31,4660
(1)*(2)	22,2250	0,674537	32,9485
(1)*(3)	22,0750	0,674537	32,7262
(2)*(3)	-6,3250	0,674537	-9,3768

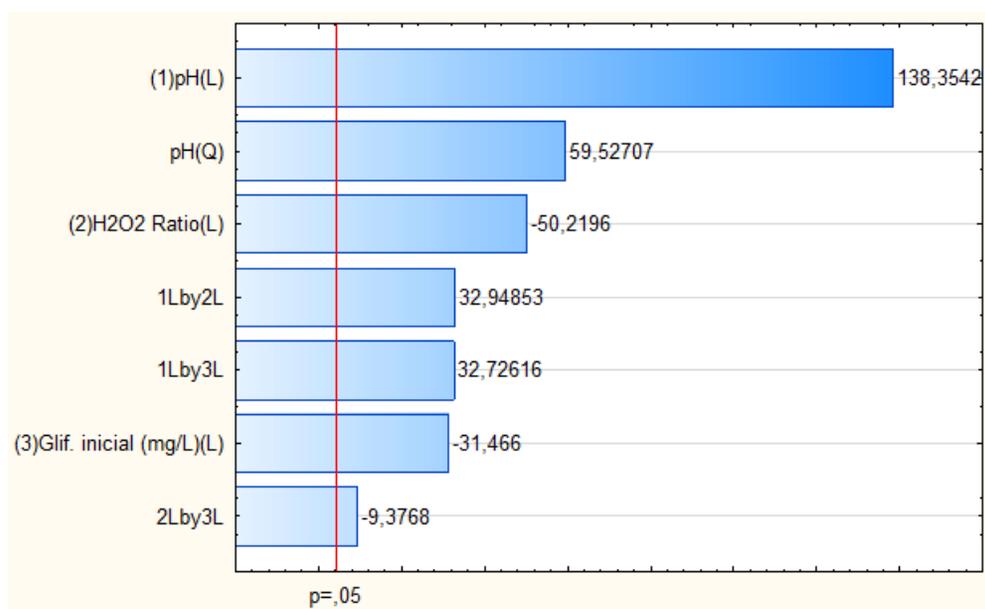
Legenda: L + Q = Linear + Quadrático.

O pH causa um efeito positivo na resposta, indicando que, quando passa do nível inferior para o superior, um aumento na resposta de TOC é encontrada, o que favorece a confirmação da hipótese de que o pH natural 4,4 está atribuído às menores remoções, provavelmente pela resistência à oxidação encontrada no composto em sua forma não dissociada (YADAV; KAUR; KAUR, 2017). É possível observar este efeito nos percentuais de remoção de TOC da Tabela 14, onde os testes 1, 3, 5 e 7 com o pH 4,4 apresentaram, respectivamente: -7,3%, 32,2%, -67,2% e 5,5%. Enquanto as remoções entre o pH 6,2 e 8,0 ficaram acima de 70%. Além disso, os fatores H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e Glifosato inicial tiveram uma influência negativa, o que significa que, quando estes ascendem seus níveis,

causam uma retração na resposta, o que também é esperado, visto que: (i) quanto maior a concentração de  $H_2O_2$ , menor é a eficiência do processo, pois este captura os radicais hidroxila disponíveis no meio quando está em excesso; e (ii) a maior concentração inicial de contaminante causa uma retração no processo dada a maior competição pelos agentes oxidantes disponíveis (ASSALIN et al., 2010; MANASSERO et al., 2010).

Para melhor visualização desses efeitos relatados e validação das conclusões obtidas, requer-se uma análise no gráfico de Pareto (Figura 22), o qual mostra que os valores das barras das variáveis e interações maiores que o valor do teste Student calculado, admitindo-se o *p-level* de 0,05, são estatisticamente importantes para o processo e seus respectivos efeitos.

**Figura 22 - Gráfico de Pareto para variáveis e interações significativos, bem como seus respectivos efeitos - TOC**



As interações pH \*  $H_2O_2$ , pH\*Glifosato Inicial e  $H_2O_2$ \*(3)Glifosato Inicial foram estatisticamente significativas. Desta forma, para melhor visualização da predição do modelo de seus efeitos no comportamento da resposta, analisa-se o gráfico de superfície, onde na lateral consta a eficiência de remoção do TOC em %.

Figura 23 - Superfície de resposta para a interação pH\*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> predizendo o comportamento da remoção do TOC

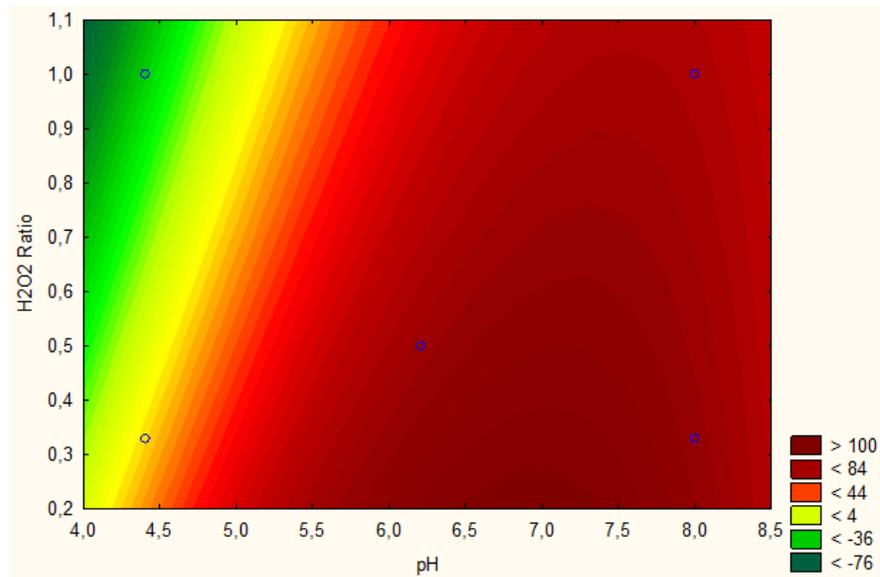
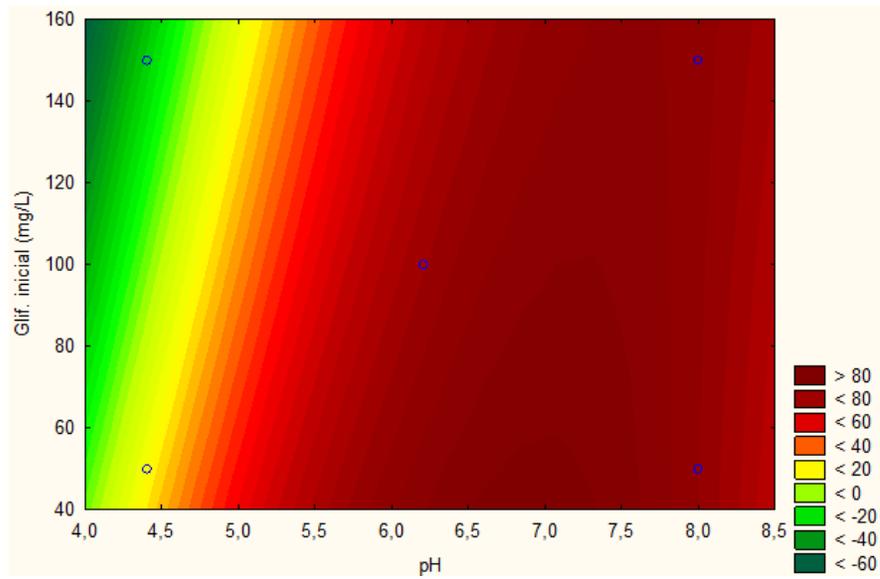
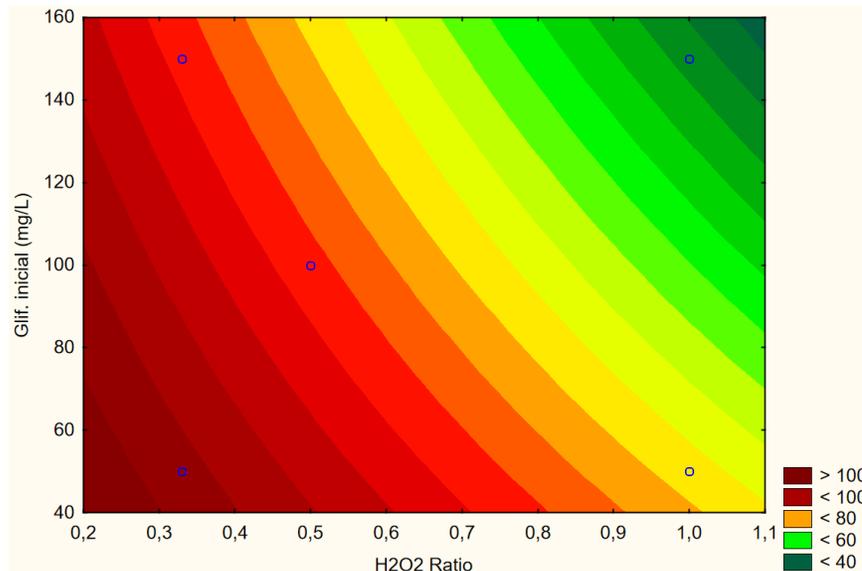


Figura 24 - Superfície de resposta para a interação pH\*Glifosato Inicial predizendo o comportamento da remoção do TOC



**Figura 25 - Superfície de resposta para a interação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\*Glifosato Inicial predizendo o comportamento da remoção do TOC**



Observando a Figura 23, é possível notar que, à medida que os valores de pH passam do nível inferior para o superior, a remoção de TOC tende a ser elevada, e a faixa entre 6,5 e 7,5 de pH demonstra ser o caminho para alcançar a região mais otimizada do processo, buscando-se uma maior remoção do TOC. Nesta interação, a concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> apresenta curvas de níveis retilíneas, o que está relacionado à interação linear encontrada pelo *software* (CALADO, VERÔNICA; MONTGOMERY, 2003). Para este fator, ainda na Figura 23, é possível notar que menores razões estão relacionadas às menores taxas de remoção do TOC, o que é esperado, pois baixas dosagens podem ser um fator limitante da reação (VIDAL et al., 2015).

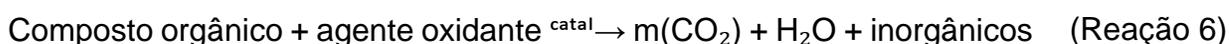
Na Figura 24, é possível notar que, à medida que a concentração do contaminante é aumentada, menor é a eficiência na remoção do TOC. Este comportamento está em concordância com o reportado por Manassero et al. (2010), no qual, ao submeter 3 diferentes concentrações iniciais de glifosato na reação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, observou que a menor mineralização foi encontrada na amostra de maior concentração. Além disso, o mesmo desempenho com relação à concentração do glifosato inicial pode ser observada na interação H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>\*Glifosato inicial na Figura 25. Ainda nesta mesma Figura, observa-se que o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em maiores razões molares (2:1 e 3:1 - 0,5 e 0,3) favoreceram a remoção do TOC, porém, a taxa de remoção para ambas nas menores concentrações do

contaminante (40 – 60 mg/L) ficou em 100%, indicando que não há diferença na resposta TOC quando ascendo da razão 0,5 para a 0,3. O que está em concordância com as taxas de remoção encontradas na Tabela 14, a qual mostra que a remoção nos testes onde essas taxas foram empregadas ficou entre 80 e 90%.

Desta forma, é possível concluir que o caminho para maior remoção está entre: (i) para finalidade de estudo, entre as menores concentrações de contaminante; (ii) para a faixa de pH entre 6,5 e 7,5; e (iii) razões de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entre 0,2 e 0,5, visto que valores acima podem resultar na redução da eficiência do processo pelo efeito capturador de •OH disponível pelo excesso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

#### 4.3.2 Variáveis que influenciam a remoção da DQO

A demanda química de oxigênio (DQO) é um importante parâmetro a ser analisado e monitorado para potabilidade de águas, pois é considerado um indicador do potencial de poluição de águas. Tal parâmetro consiste na medição da quantidade de oxigênio que é requerida para levar a oxidação de compostos orgânicos a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O pela ação de um forte agente oxidante químico (Reação 6) (VALENTE; PADILHA; SILVA, 1997; ZUCCARI; GRANER; LEOPOLDO, 2005).



Assim, para seleção das variáveis do processo que levam à maior remoção de DQO, o planejamento estatístico também foi adotado, sendo para este também 11 ensaios com planejamento fatorial completo 2<sup>3</sup> com 3 pontos centrais. A Tabela 17 apresenta a resposta de DQO após o emprego do processo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV e sua eficiência de remoção em valor percentual, calculado pela Equação 2.

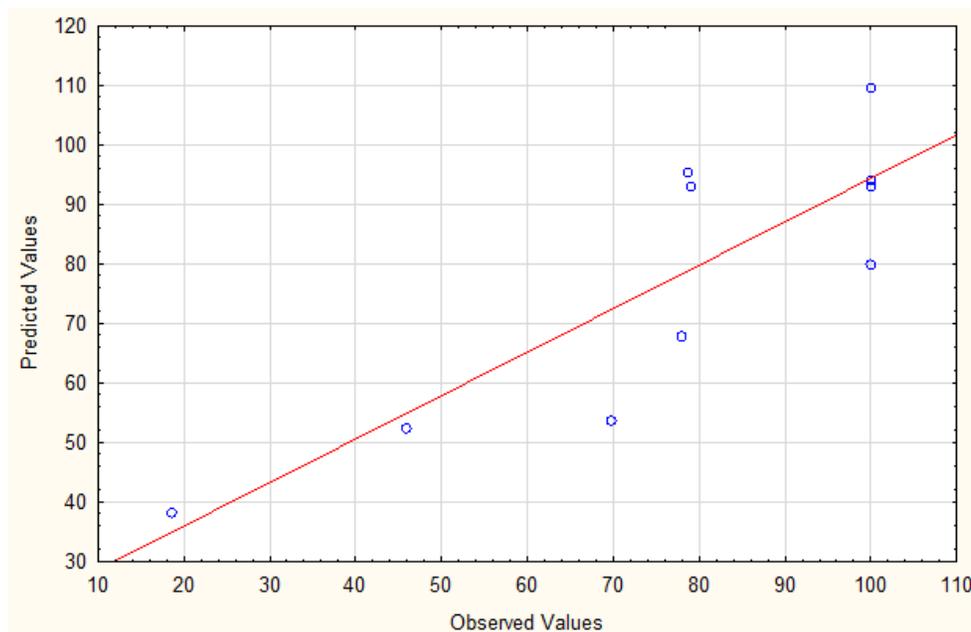
**Tabela 17 - Resposta do Planejamento Estatístico empregado para estudo da remoção de DQO em amostras contendo diferentes concentrações de glifosato**

Ensaio	pH	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /DQO]	Glifosato <sub>0</sub> (mg/L)	DQOf (mg/L)	DQO <sub>0</sub> (mg/L)	Remoção de DQO (%)
1	4,4	1:1	50	38,8	47,6	18,5
2	8,0	1:1	50	0,0	30,0	100,0
3	4,4	1:3	50	37,9	69,9	45,9
4	8,0	1:3	50	0,0	69,9	100,0
5	4,4	1:1	150	28,8	95,2	69,8
6	8,0	1:1	150	19,3	90,0	78,6
7	4,4	1:3	150	30,7	139,8	78,0
8	8,0	1:3	150	0,0	139,8	100,0
9	6,2	1:2	100	0,0	76,0	100,0
10	6,2	1:2	100	16,0	76,0	79,0
11	6,2	1:2	100	0,0	76,0	100,0

Observando esta tabela, é possível notar que muitos resultados se assemelham aos encontrados nas respostas do planejamento para TOC. Nota-se que os valores em pH natural 4,4 também levaram a um menor percentual de remoção (testes 1 e 3) e, entre 6,2 e 8,0 o percentual de remoção foi bem aproximado para as condições 2, 4, 6, 8, 9, 10 e 11, resultando assim em remoções superiores a 70%. Além disso, para a concentração de 50 mg/L de glifosato, o valor H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sendo maior ou menor razão molar, não modificou a resposta (100% de remoção de DQO) para pH 8,0. De forma contrária, nos maiores níveis de glifosato e pH (150 mg/L e 8,0, respectivamente), a baixa concentração de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promoveu uma menor remoção (ensaio 6) quando comparado com a maior taxa molar empregada no ensaio 8. Desta forma, tal resultado pode estar associado a uma limitação da reação pela baixa dosagem de agente oxidante (MANASSERO et al., 2010).

De forma a se obter uma análise estatística mais aprofundada, o modelo de regressão linear para a resposta DQO consegue explicar 93% do comportamento desta para as variáveis do estudo. O coeficiente de correlação encontrado é de 0,92904 para um intervalo de confiança de 95%. É possível notar pela Figura 26 que os pontos experimentais se encontram aproximados da linha de predição.

Figura 26 - Regressão linear para os valores obtidos e preditos do modelo gerado a partir do planejamento estatístico com a variável dependente DQO



Além disso, com a Análise de Variância (ANOVA) para estes fatores, níveis e respostas, podemos observar na Tabela 18 as variáveis e interações estatisticamente significativas para o processo.

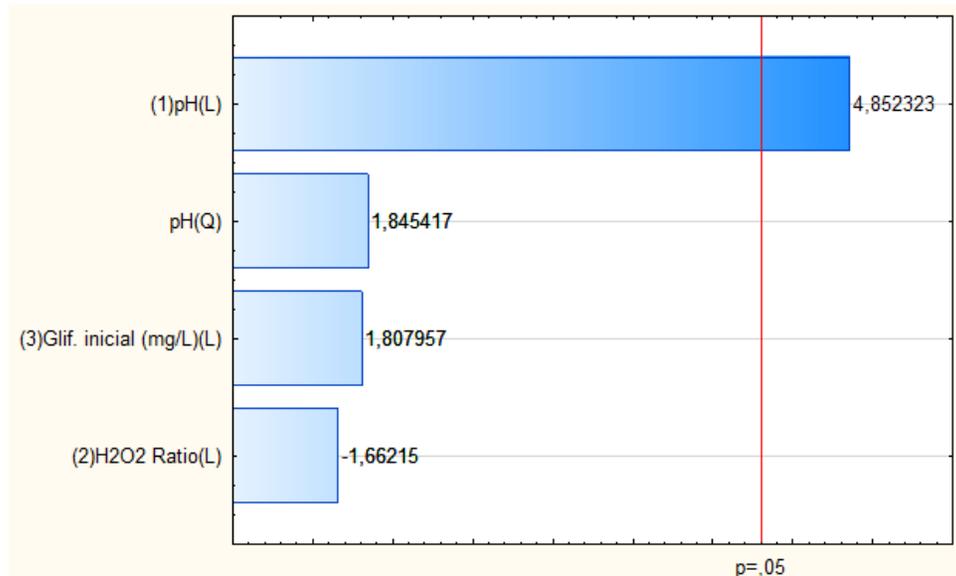
Tabela 18 - Análise de Variância (ANOVA) para planejamento experimental - DQO

Fator	Variância	Graus de liberdade	F	P
(1) pH (Linear)	3461,120	1	23,54503	0,039944
pH (Quadrático)	500,618	1	3,40556	0,206268
(2) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	406,125	1	2,76276	0,238373
(3) Glif. Inicial	480,500	1	3,26871	0,212345
1*2	25,205	1	0,17146	0,718999
1*3	1372,880	1	9,33932	0,092463
2*3	0,605	1	0,00412	0,954683
Erro puro	169,652	2		
Total	2667,502	10		

É possível notar que apenas a variável pH (Linear) foi estatisticamente significativa e apenas a interação pH\*Glifosato inicial foi marginalmente significativa. Ademais, nenhuma das outras variáveis ou interações foram estatisticamente importantes para a

remoção da DQO. Além disso, é necessário avaliar o efeito da variável pH e a interação 1\*3 na influência da resposta, se esta é positiva ou negativa. Podemos fazê-lo observando a Figura 27, onde situa-se o gráfico de Pareto, o qual oferece uma visão geral das variáveis significativas e seus respectivos valores de efeito.

**Figura 27 - Gráfico de Pareto para variáveis e interações significativas, bem como seus respectivos efeitos - DQO**

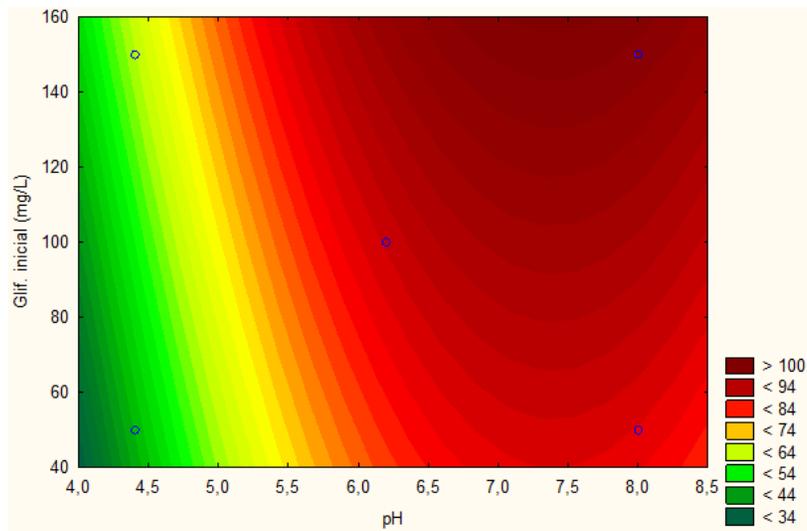


Assim como para TOC, o efeito do pH na resposta é positivo, isto implica que, quando este ascende de nível, causa uma maior eficiência na remoção da DQO. Poucos estudos reportaram a remoção da DQO para amostras de glifosato tratadas pelo processo oxidativo avançado  $H_2O_2/UV$ . Izídio et al. (2007), através de modelagem para predição do melhor cenário de otimização empregando o POA em questão, trabalharam com as variáveis: (i) pH; (ii) conc.  $H_2O_2$ ; e (iii) temperatura, tendo como fator dependente a DQO. Como respostas do modelo, obteve que a otimização estaria em: (i) valores ácidos de pH; (ii) temperatura ambiente; (iii) dosagem de  $H_2O_2$  não definida. Desta forma, tal cenário levaria a uma possível remoção de até 35%. No entanto, o estudo investigou apenas valores de pH entre 3,0 e 5,0 e, naturalmente o modelo indicaria faixas ácidas para o melhor cenário, visto que outros valores não foram analisados. Assim, visto que para TOC e DQO, o pH natural (4,4) reduziu a porcentagem de remoção quando comparado com as remoções encontradas em valores entre 6,2 e 8,0 (> 70%), pode-se

concluir que, para a maior eficiência da remoção da resposta DQO, a faixa de pH adequada situa-se em valores acima do natural da amostra.

Este efeito pode ser observado na curva de superfície da Figura 28, que demonstra o comportamento da remoção na interação marginalmente significativa pH\*Glifosato inicial, na qual apresentou um efeito negativo na resposta (Efeito = -26,2000).

**Figura 28 - Superfície de resposta para a interação pH\*Glifosato inicial predizendo o comportamento da DQO**



Assim como para as figuras de superfície apresentadas no item anterior para TOC, elevados valores do contaminante reduzem a eficiência do processo, bem como o pH natural também não favorece a remoção. Além disso, a mesma faixa encontrada como o caminho da otimização para remoção de TOC, foi detectada na resposta DQO, entre 6,5 e 7,5, com o diferencial de valores alcalinos também terem demonstrado ser favoráveis para a remoção da DQO.

#### 4.4 Estudo da influência das variáveis e validação do modelo predito

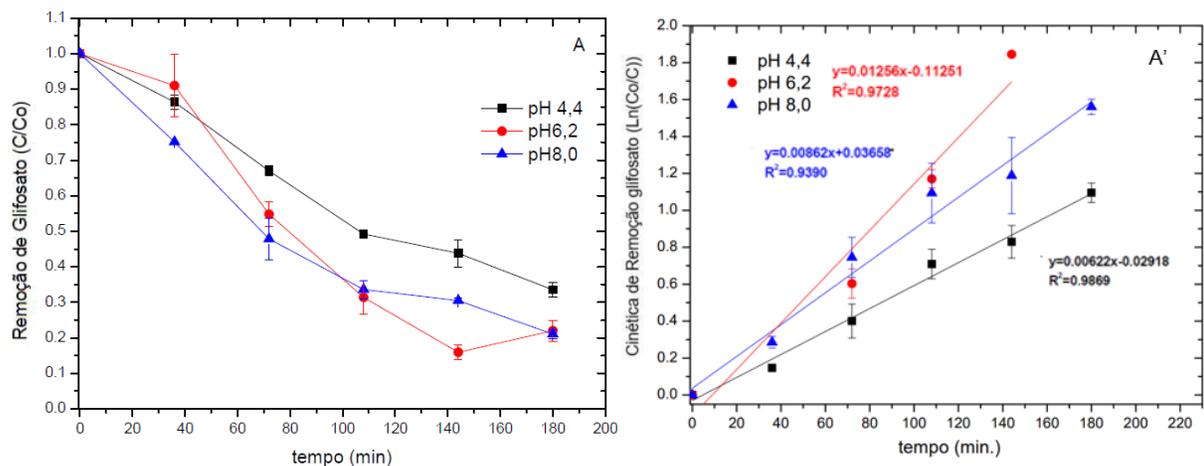
##### 4.4.1 pH

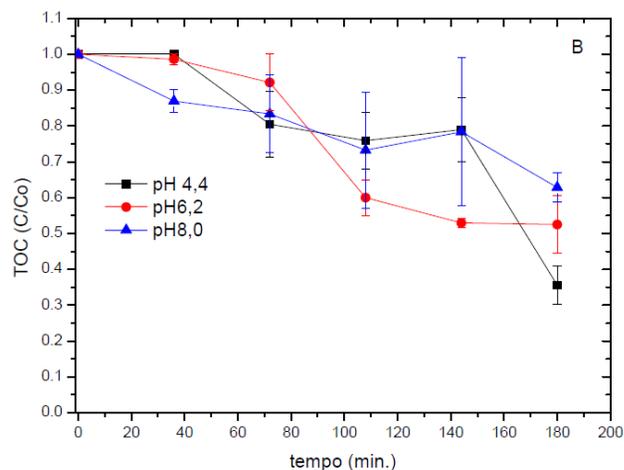
Em estudos prévios onde a degradação de compostos orgânicos foi investigada, foi demonstrado que o pH inicial estava diretamente relacionado com a reatividade dos materiais, o que favorecia ou não a eficiência do processo, uma vez que este é

responsável pelo balanço das condições do meio e disposição de carbonatos, bicarbonatos e íons de ácido carbônico (BOJANOWSKA-CZAJKA et al., 2006; HOMLOK; TAKÁCS; WOJNÁROVITS, 2010). Em vista dos resultados do planejamento demonstrando o quão relevante esta variável é para a eficiência da degradação do glifosato reportado sob forma de matéria orgânica e, visto o seu papel na reação, a investigação deste fator é de extrema importância. Além disso, a identificação de um pH favorável para a otimização da degradação do glifosato é importante do ponto de vista econômico, uma vez que o ajuste do pH pode se tornar oneroso e requerer reparos em reatores devido a incrustação de produtos secundários (DE SOUZA et al., 2006).

Testes empregando tempos maiores (até 3 h) que o planejamento experimental (1 h) e variando os níveis de pH (4,4, 6,2 e 8,0) foram realizados, a fim de se validar os resultados do planejamento e definir o pH ótimo de degradação do glifosato pelo processo  $H_2O_2/UV$ . Na Figura 29 estão dispostos os resultados obtidos da degradação do glifosato (A) e sua cinética de degradação (A'), bem como a remoção de TOC (B) e DQO (C) (Apêndice IV) para concentração inicial do herbicida de 50 mg/L e  $H_2O_2$  60 mg/L.

**Figura 29 – (A) Degradação do glifosato, (A') cinética de degradação do glifosato, (B) Remoção de TOC em diferentes pH (4,4, 6,2, e 8,0). Condições iniciais: Glifosato = 50 mg/L,  $H_2O_2$  = 60 mg/L.**





A degradação do glifosato é fortemente influenciada pela variação do pH do meio reacional, como discutido anteriormente, onde os valores de pH iguais a 6,2 e 8,0 levaram às maiores remoções de glifosato (78 e 79%, respectivamente) quando comparado aos valores de pH iguais a 4,4 (67% de remoção de glifosato), em 180 minutos de reação. As constantes cinéticas de remoção de glifosato foram calculadas pela Equação 2 de acordo com os dados da Figura 209A e demonstradas na Figura 209A'. Como discutido anteriormente, a taxa de degradação do herbicida diminui em pH mais baixo por causa do menor grau de dissociação do grupamento fosfato, ou seja, em pH 4,4 o  $k_{obs}$  é igual a  $0,0062 \text{ min}^{-1}$ , contudo, para pH 6,2 e 8,0 o  $k_{obs}$  aumenta para  $0,0126$  e  $0,0086 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente.

Remoções de TOC de 64, 48 e 38% foram atingidas para os valores de pH iguais a 4,4, 6,2 e 8,0, respectivamente. Contudo, considerando a Figura 209B, diferenças significativas entre os valores de pH 6,2 e 8,0 não puderam ser vistas, uma vez que a análise apresentou erro médio em torno de  $\pm 7,3\%$ . Apesar de nas primeiras horas de reação a remoção de TOC apresentar os mesmos resultados para todos os pH avaliados (considerando o erro médio), após 144 minutos de reação o teste conduzido a pH 4,4 diminuiu o TOC em 43%, esse comportamento pode ser explicado pela maior energia de ativação requerida para degradar o composto orgânico menos dissociado, o que requer um maior tempo, bem como pela possível formação de subprodutos mais reativos que o composto inicial (VIDAL et al., 2015). É importante destacar que este comportamento se demonstrou diferente de um típico POA  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , no qual baixos valores de pH induzem

a uma maior geração de  $\bullet\text{OH}$ . Contudo, para o caso específico do glifosato, sua dissociação no meio reacional se mostra de extrema importância para a condução ideal do processo.

A análise de DQO (Apêndice IV) apresentou remoções de 100% para valores de pH iguais 4,4 e 8,0 em 72 minutos de reação. Contudo, devido ao erro apresentado na maioria das medições, provavelmente pela baixa concentração, seu efeito não pode ser explicado.

Comparando-se os resultados aqui obtidos com outros estudos, é possível notar que os valores de degradação reportados neste trabalho estão de acordo com os de outras pesquisas. Junges et al. (2013) alcançaram 36% de mineralização em pH 5,2 dentro de 5 horas de contato. Já Manassero et al. (2010) obtiveram 70% em pH 7,0 durante o mesmo tempo reacional do estudo anterior.

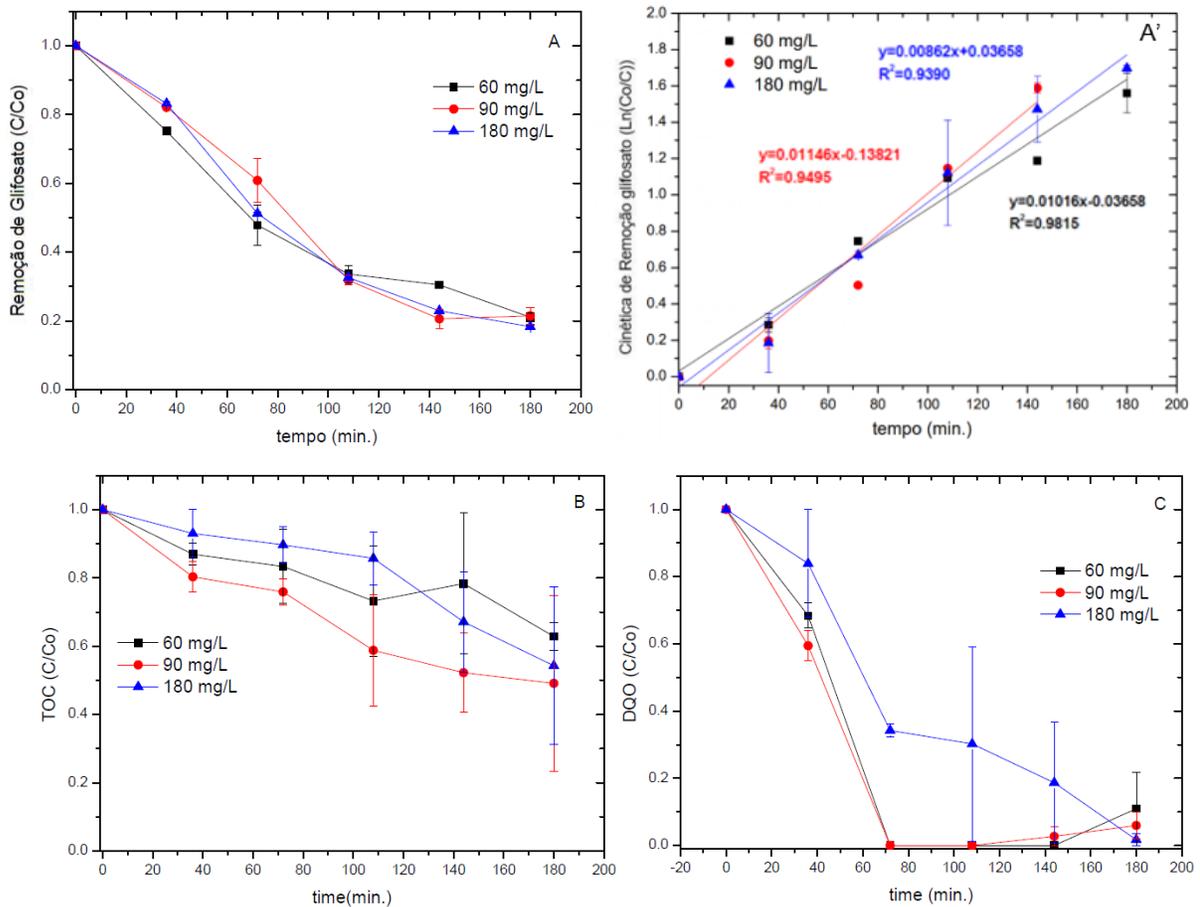
#### **4.4.2 Concentração inicial de $\text{H}_2\text{O}_2$**

Elevadas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  podem causar uma queda na eficiência dos processos com UV, uma vez que o agente oxidante pode reagir com  $\bullet\text{OH}$ . Além disso, baixas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  também podem ser limitadores da reação. Assim como o pH, o  $\text{H}_2\text{O}_2$  afeta a viabilidade econômica do processo quando mal dosado, podendo tornar o processo mais oneroso. Neste aspecto, encontrar a dose ótima para este fator é essencial para aumentar a eficiência da remoção do composto alvo e tornar a técnica mais acessível (BATISTA, MARIANA DA COSTA; SENNA, 2017; JUNGES et al., 2013).

A avaliação da concentração ideal prosseguiu-se da mesma forma que os testes para definição do pH ótimo: empregando um tempo de 180 minutos, variando-se diferentes concentrações de valores mínimo e máximo, onde foram utilizadas concentrações mínimas mais elevadas que as empregadas no planejamento, dada as respostas de baixa eficiência demonstradas, ficando assim definidas em 60, 90 e 180 mg/L (valores próximos aos adotados nos estudos por Junges et al. (2013), Manassero et al. (2010) e Vidal et al. (2015) os quais podem ser vistos na Tabela 9). A Figura 30 apresenta os resultados obtidos nos testes realizados com essas diferentes doses do

agente oxidante para remoção de glifosato (A) e sua cinética (A'), bem como a remoção de TOC (B) e DQO (C).

Figura 30 - (A) Degradação do glifosato, (A') cinética de degradação do glifosato, (B) Remoção de TOC e (C) Remoção de DQO em diferentes doses de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (60, 90 e 180 mg/L). Condições iniciais: Glifosato = 50 mg/L e pH 8,0.



Para a remoção de glifosato, independente da dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inicialmente empregada, as remoções foram em torno de 80% após 180 minutos de reação. Ao contrário do comportamento cinético ocorrido com a variação do pH, quando a dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> é variada (60, 90, 180 mg/L) os  $k_{obs}$  apresentam valores muito próximos: 0,0102, 0,0115 e 0,0086 min<sup>-1</sup>, respectivamente. Contudo, considerando a maior constante cinética calculada, o tratamento por POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV com 90 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> parece ser o mais indicado. Um ponto interessante é que, para todos os parâmetros, a maior concentração empregada, 180 mg/L, demonstrou uma cinética mais lenta e menos

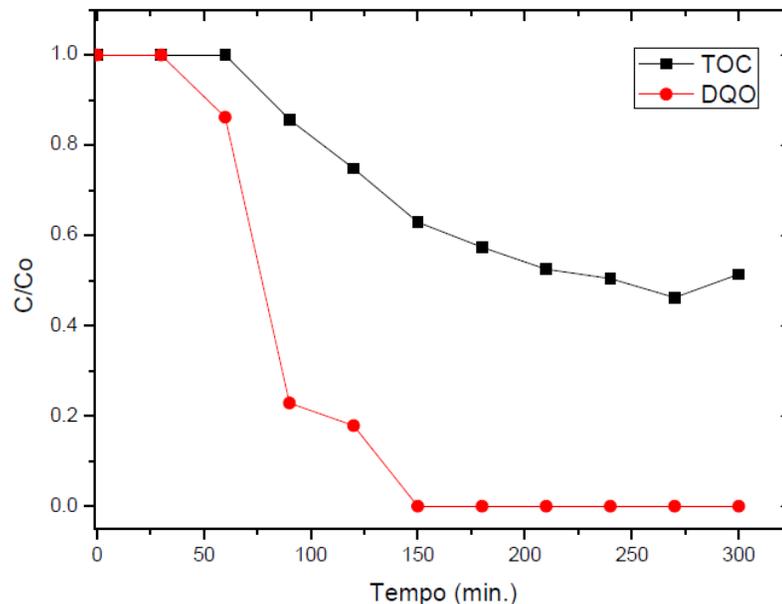
eficiente. Conforme foi dito anteriormente, este efeito pode estar relacionado à ação promovida pelo excesso de agente oxidante, conhecida como varredura de  $\bullet\text{OH}$ .

Assim como os resultados de remoção de glifosato, a dose de  $\text{H}_2\text{O}_2$  foi indiferente para a remoção do TOC. Além disso, seu efeito não pode ser explicado pelo experimento fornecer um erro médio de  $\pm 9,7\%$ . Remoções de 100% de DQO foram atingidas dentro de 72 minutos de reação em condições iniciais de 60 e 90 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Este resultado está em concordância com o planejamento experimental, no qual demonstrou que maiores doses de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminuem o efeito na variável resposta. Junges et al. (2013), Manassero et al. (2010) e Vidal et al. (2015) reportaram remoções de DQO de 36%, 70% e 76% para as concentrações de 120, 115 e 140 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , respectivamente.

#### 4.4.3 Concentração inicial do contaminante

Tratamentos de água e efluentes com concentrações maiores de compostos orgânicos podem ser mais desafiadores a respeito da taxa de remoção. Assim, com o objetivo de avaliar o comportamento da degradação do glifosato em concentração inicial maior (100 mg/L), experimentos analisando a remoção de TOC e DQO foram conduzidos empregando 90 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 8,0 e com tempo maior de 5 h (Figura 31).

Figura 31 – Remoção de TOC e DQO. Condições iniciais: Glifosato = 100 mg/L,  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 90 mg/L e pH = 8,0.



Efeitos de concentração puderam ser visualizados neste estudo, uma vez que concentrações maiores de glifosato em 3 h de reação diminuíram a remoção de TOC em quase 10% (42,6 e 52% de remoção de TOC para 100 e 50 mg/L de glifosato respectivamente). Mesmo após 5 horas de contato, a mineralização máxima foi de 48%. Para as análises de DQO, em 77 minutos de reação a 50 mg/L de glifosato inicial, obteve-se 100% de eficiência. Quando aplicada concentração inicial de 100 mg/L, a remoção diminuiu para 77% em 90 min de reação. Manassero et al. (2010) reportaram um comportamento similar e indicaram que este está associado à competição de contaminantes pelo agente oxidativo.

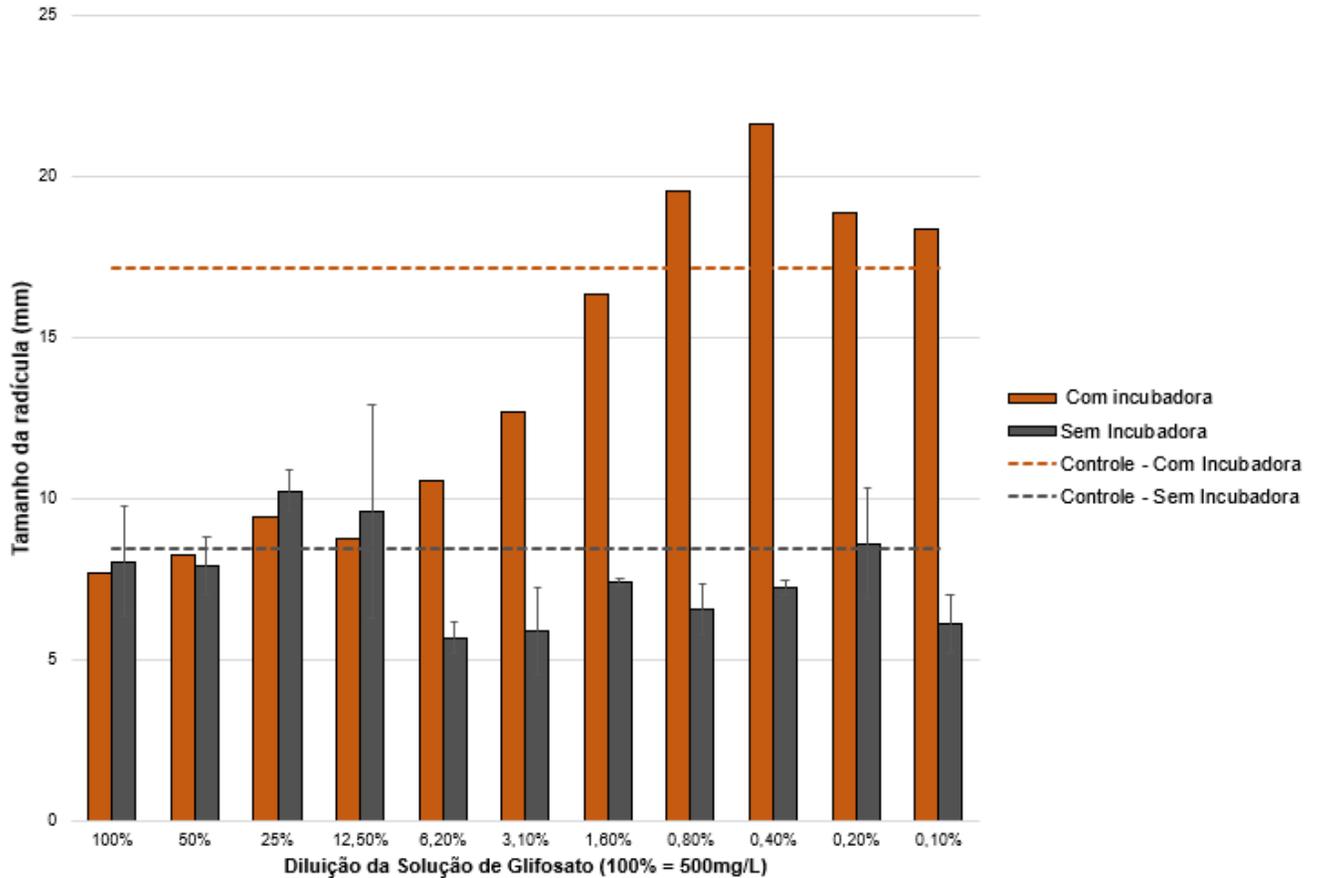
#### **4.5 Ensaio de toxicidade**

A fim de se investigar se as soluções tratadas com o POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV apresentam diminuição da toxicidade, sementes padrões foram submetidas às soluções de glifosato em diferentes concentrações iniciais do contaminante. Ao se utilizar tal técnica baseada nos estudos citados no item 4.5, as sementes de alface foram submetidas a duas condições ambientais de ensaio para verificação da variação causada na germinação, sendo estas em temperatura e iluminação ambiente e com controle em incubadora.

Para fins de representação do poluente em sua forma mais aproximada da realidade, o glifosato de formulação comercial foi empregado nesta pesquisa (LAJMANOVICH et al., 2011).

É possível ver na Figura 32 o comportamento da germinação de sementes de *Lactuca sativa* (alface) sob condições controladas de incubadora e sob condições não controladas em temperatura ambiente. Tal ensaio foi realizado sem submeter a amostra ao tratamento e com a solução padrão de 500 mg/L, para verificação das alterações nas diferentes situações de ensaio.

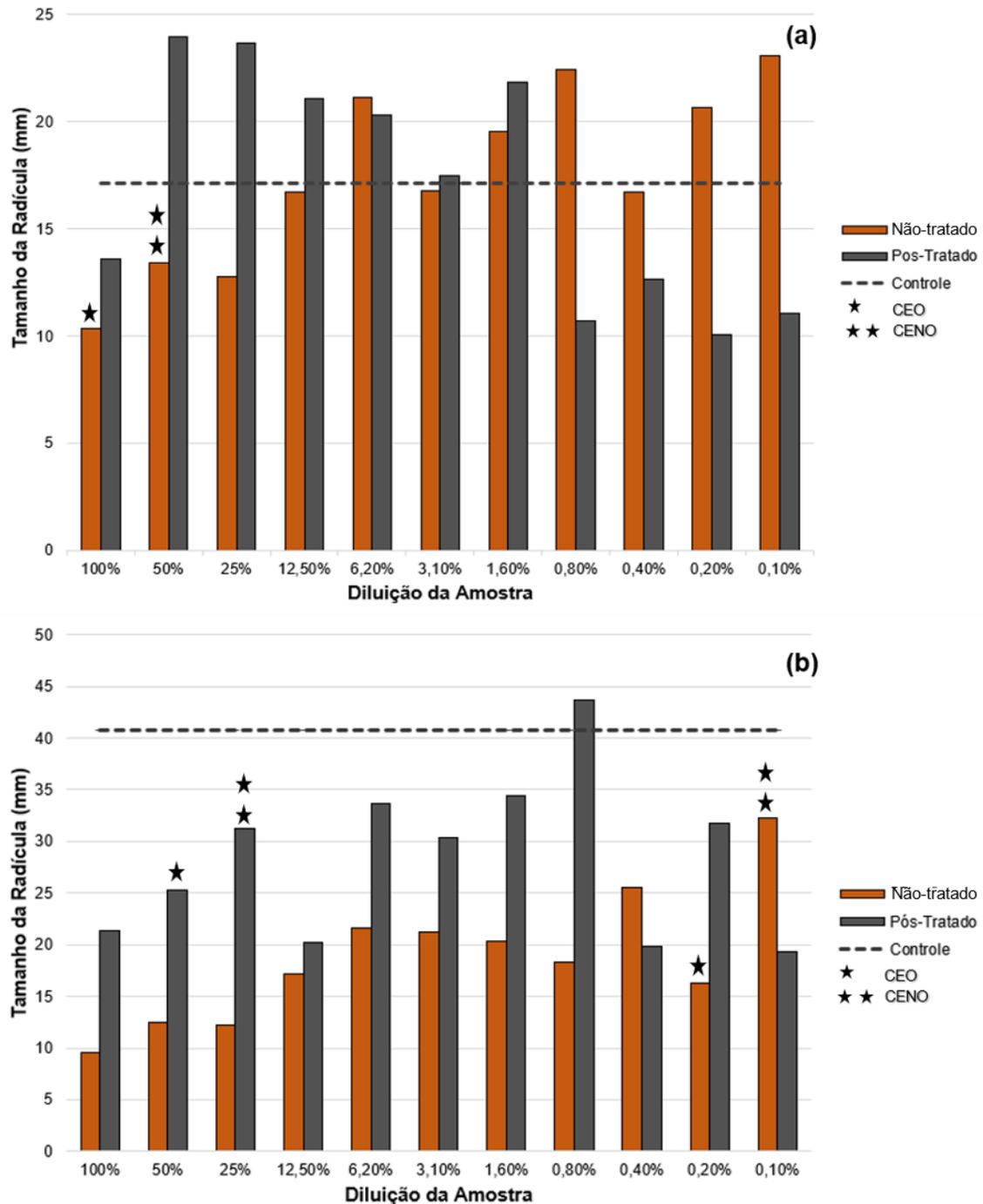
**Figura 32 - Germinação da semente *Lactuca sativa* em incubadora e em condições ambientais não controladas**



Quando as sementes de diferentes diluições da amostra, contendo inicialmente 500 mg/L, foram expostas a ambiente não controlado (tais como iluminação e temperatura, essenciais e favoráveis ao crescimento), um crescimento não ordenado e desfavorecido foi verificado. Para as amostras que cresceram em incubadora esses efeitos não foram visualizados. Fantin et al. (2009) cita que as condições ambientais e o alto vigor das sementes (características inerentes ao organismo que favorecem ou não a germinação), são de extrema relevância para determinar uma rápida emergência e o desenvolvimento uniforme das plântulas. Desta forma, é possível concluir que tal ensaio, a fim de se minimizar as variações que as condições ambientais não controladas causariam no crescimento, o emprego da incubadora se mostra essencial. Além disso, é possível ver de fato o efeito deletério causado pelo contaminante aos organismos testes ao se minimizar as variações externas.

As mudanças da toxicidade antes e depois do emprego do  $H_2O_2/UV$  no tratamento de águas contendo glifosato, bem como CEO e CENO, podem ser vistos na Figura 33 para (a) *L. sativa* e (b) *E. sativa*. Após o tratamento, é possível notar que há um aumento significativo na germinação das sementes em virtude da diminuição da toxicidade nas diluições de 100 a 1,6% para as amostras de (a) e 100 a 0,8% de (b). Contudo, as diluições de 0,8% a 0,1% das amostras (a) e de 0,4% a 0,1% de (b) apresentam um aumento na toxicidade, que resultou na redução do desenvolvimento das sementes. Isto pode estar relacionado a um possível desequilíbrio na pressão osmótica das sementes, onde todos os componentes da amostra estão em quantidades ínfimas e a água prevalece acima destes. Fanti e Perez (2004) citam que o processo de absorção da água pela semente ocorre de maneira muito rápida e, quando esta se apresenta em excesso, causa uma desordem nas membranas celulares, quebra dos tecidos, evasão de solutos para o meio, crescimento anormal e pouco vigor nas plântulas.

Figura 33 - Resultado do ensaio de germinação, em incubadora, das sementes (a) *Lactuca sativa* e (b) *Euruca sativa* antes e depois do tratamento com o POA H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Condições iniciais do tratamento: glifosato = 50 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 60 mg/L e pH = 8,0. Em incubadora.



Além disso, é possível observar que as amostras pós-tratadas tiveram um favorecimento no crescimento radicular, no qual sobressaiu o tamanho do grupo controle

em ambas as sementes nas seguintes diluições: 50%, 25%, 12,5%, 6,2%, 1,6% e 0,8%. Tal resultado pode estar correlacionado com as baixas dosagens de glifosato, que podem estimular o crescimento de plantas, tal fenômeno é conhecido como hormese (EDIVALDO D VELINI, ELZA ALVES, MARIA C GODOY; DUKE, 2008; NASCENTES et al., 2018; STEPHEN O. DUKE, NINA CEDERGREEN, EDIVALDO D.VELINI, 2006; WAGNER; KOGAN; PARADA, 2003). Velini et al (2008) investigaram o efeito de estímulo do glifosato em doses subletais em milho, soja, pinheiro, eucalipto e a planta daninha *Commelia benghalensis* L.. Os autores reportaram que em todas as plantas o crescimento foi estimulado quanto menores as dosagens do herbicida. Apenas as sementes de soja e milho resistentes ao glifosato que não apresentaram o efeito. Além disso, neste mesmo estudo, foi demonstrado que, devido a dosagem não fixa que alcançam as plantas individualmente pela aplicação do herbicida em cultivos, plantas invasoras podem ter um crescimento aumentado e a eficácia pelo uso do herbicida pode ser diminuída.

Apesar do mecanismo deste fenômeno ainda ser pouco conhecido, alguns autores investigaram possíveis vias de beneficiamento das baixas dosagens do glifosato em organismos. Nascentes et al. (2018) reportaram que, após a exposição de 40 a 60 dias de sementes de eucalipto e cana-de-açúcar a doses subletais do herbicida, foi observado um estímulo à assimilação de CO<sub>2</sub>, aumento nas taxas de condutância estomática e taxas respiratórias, o que resultou numa melhoria da fotossíntese nas plantas.

Os testes estatísticos de Qui-quadrado e Barlett apresentaram resultados positivos para homogeneidade e normalidade para ambas as sementes. Para os resultados da diferença estatística entre as médias das amostras e o controle, foi possível identificar que o CEO da *Lactuca sativa* está na concentração inicial de 50 mg/L e, após o tratamento, diferenças significativas não foram detectadas. Diferentemente deste, as sementes de *Euruca sativa* foram mais sensíveis a variação da concentração. Antes do tratamento, a concentração que causava efeito deletério aos organismos era de 0,1 mg/L. Após o tratamento com o POA, a amostra de 50% de diluição que foi estabelecida como CEO. Isto indica que, apesar de diferentes autores indicarem ambas as sementes como organismos testes adequados para este ensaio, as sementes de rúcula foram mais sensíveis às variações das concentrações. Tais organismos tiveram sensibilidade em

concentrações baixas e apresentaram resultados robustos nos testes de toxicidade. Rebessi et al. (2011) demonstraram que, para sementes de *E. sativa* expostas ao herbicida glifosato, a sensibilidade máxima reportada foi de 2 mg/L. Para o presente trabalho, com base nos testes estatísticos presentes no Apêndice III, tal organismo apresentou efeitos a amostras contendo 0,1 mg/L.

## 5. CONCLUSÃO

- O processo  $H_2O_2/UV$  pode ser uma alternativa viável e eficiente para tratar águas contaminadas com formulações comerciais do herbicida glifosato;
- Através do estudo das variáveis foi possível alcançar uma remoção de glifosato de 77% em 144 minutos de reação nas condições de pH = 8,0,  $H_2O_2$  inicial = 90 mg/L e 50 mg/L do contaminante inicial;
- Através do estudo estatístico foi demonstrado que o pH inicial é o parâmetro mais significativo para o POA empregado neste trabalho;
- A partir dos ensaios de ecotoxicidade com as sementes *Euruca sativa* e *Lactuca sativa* foi mostrado que a toxicidade foi reduzida, respectivamente, em cerca de 25% e 50% após o emprego do POA em condições de teste inicial de pH 8,0, 60 mg/L de  $H_2O_2$  e 50 mg/L de glifosato;
- Incubadora é essencial para ensaio de avaliação da toxicidade do glifosato com as sementes *E. sativa* e *L. sativa* a fim de se evitar interferência externa no resultado da germinação;
- Em algumas amostras o tamanho radicular desenvolvido foi maior que o controle, indicando uma provável hormese;
- A semente *E. sativa* foi mais sensível ao glifosato quando comparada com a *L. sativa*, tornando assim, este organismo o mais adequado para o estudo da toxicidade para o contaminante empregado neste trabalho.

## 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Investigar o ponto ótimo da reação de  $H_2O_2/UV$  relatado neste trabalho em águas de superfície e subterrâneas contaminadas com o glifosato, visto que nestas matrizes, existem outros compostos disponíveis que podem gerar uma diminuição na eficiência da degradação do contaminante;
- Avaliar a toxicidade empregando as sementes *Euruca sativa* e *Lactuca sativa* em alíquotas retiradas em diferentes tempos do processo  $H_2O_2/UV$ , a fim de se elucidar se é necessário alcançar a completa mineralização do composto para que a toxicidade não interfiram a germinação;
- Ainda sobre o *approach* proposto, é necessário também estudar as variáveis tempo e temperatura propostas, objetivando-se otimizá-las para que um menor tempo de leitura seja requerido.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABARIKWU, S. O. et al. Combined effects of repeated administration of Bretmont Wipeout (glyphosate) and Ultrazin (atrazine) on testosterone, oxidative stress and sperm quality of Wistar rats. **Toxicology Mechanisms and Methods**, v. 25, n. 1, p. 70–80, 2015.
- ALEJANDRA PAGANELLI, VICTORIA GNAZZO, HELENA ACOSTA, SILVIA L. LOPEZ, Y A. C. Glyphosate-Based Herbicides Produce Teratogenic Effects on Vertebrates by Impairing Retinoic Acid Signaling. **Chem. Res. Toxicol.**, v. 23, p. 1586–1595, 2010.
- ALFERNESS, P. L.; IWATA, Y. Determination of Glyphosate and (Aminomethyl)phosphonic Acid in Soil, Plant and Animal Matrixes, and Water by Capillary Gas Chromatography with Mass-Selective Detection. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 12, p. 2751–2759, 1994.
- ALVES FILHO, J. P. **Uso de agrotóxicos no Brasil: Controle social e interesses corporativos**. São Paulo: Annablume/ Fapesp, 2002.
- AMARANTEJR., OZELITO POSSIDONIO DE; SANTOS, TERESA CRISTINA RODRIGUES DOS. GLIFOSATO: PROPRIEDADES, TOXICIDADE, USOS E LEGISLAÇÃO. **Quim. Nova**, v. 25, n. 4, p. 589–593, 2002.
- ANVISA. **ÍNDICE MONOGRÁFICO: G01 - Glifosato**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.ghbook.ir/index.php?name=گن‌درف و من‌اسر و ی‌اه ن‌و ی ن C9491B4&Itemid=218&lang=fa&tmpl=component>>.
- ARANHA, C. F.; ARANHA, C. F.; RIBEIRO, M. A. REMOÇÃO DE GLIFOSATO UTILIZANDO OZONIZAÇÃO FOTOCATALÍTICA COM TiO<sub>2</sub>. 2016.
- ARAUJO, F. V. F. Estudo do processo Fenton Heterogêneo utilizando hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como catalisador na descoloração de soluções de corante reativo. **Tese De Doutorado - Universidade Federal Do Rio De Janeiro**, p. 183, 2008.
- ASSALIN, M. R. et al. Studies on degradation of glyphosate by several oxidative chemical processes: Ozonation, photolysis and heterogeneous photocatalysis. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 45, n. 1, p. 89–94, 2010.
- BABIKER, E. M. et al. Optimum timing of preplant applications of glyphosate to manage

- rhizoctonia root rot in barley. **Plant Disease**, v. 95, n. 3, p. 304–310, 2011.
- BAMBA, D. et al. Photocatalytic degradation of the diuron pesticide. **Environmental Chemistry Letters**, v. 6, n. 3, p. 163–167, 2008.
- BANKS, M. L. et al. Soil microbial community response to surfactants and herbicides in two soils. **Applied Soil Ecology**, v. 74, p. 12–20, 2014.
- BARROS NETO, B. .; SCARMINIO, I. S. .; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: Pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas, SP: Editora Unicamp, 2001.
- BATISTA, MARIANA DA COSTA; SENNA, R. F. DE. **Degradação dos herbicidas glifosato, MSMA e 2,4-D através de processos oxidativos avançados e fotodegradação usando radiação ultravioleta**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, 2017.
- BEDOR, C. N. G. Estudo do potencial carcinogênico dos agrotóxicos empregados na fruticultura e sua implicação para a vigilância da saúde. **Fiocruz**, p. 1–115, 2008.
- BERGSTRÖM, L.; BÖRJESSON, E.; STENSTRÖM, J. Laboratory and lysimeter studies of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a sand and a clay soil. **Journal of Environmental Quality**, v. 40, n. 1, p. 98–108, 2011.
- BOJANOWSKA-CZAJKA, A. et al. Radiolytic degradation of herbicide 4-chloro-2-methyl phenoxyacetic acid (MCPA) by  $\gamma$ -radiation for environmental protection. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 65, n. 2, p. 265–277, 2006.
- BOURGEOIS, A. Pesticide Removal from Water Submitted by. n. April, 2012.
- BRASIL, M. DA S. S. DE V. EM S. D. DE V. EM S. A. E S. DO T. Diretrizes Nacionais para a Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos. **Ministério da Saúde**, p. 1–180, 2017.
- BRITO-PELEGRINI, N. N. DE et al. Ensaio Biológico Com Sementes Para Avaliar a Redução Da Toxicidade Do Chorume Tratado Por Processo Fotoquímico. **Pesquisa e Tecnologia Minerva**, v. 6, n. 3, p. 219–228, 2007.
- CALADO, VERÔNICA; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Rio de Janeiro, RJ: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2003.
- CAMACHO, A.; MEJÍA, D. The health consequences of aerial spraying illicit crops: The case of Colombia. **Journal of Health Economics**, v. 54, p. 147–160, 2017.

- CARNEIRO, R. T. A. et al. Removal of glyphosate herbicide from water using biopolymer membranes. **Journal of Environmental Management**, v. 151, p. 353–360, 2015.
- CASSIGNEUL, A. et al. Fate of glyphosate and degradates in cover crop residues and underlying soil: A laboratory study. **Science of the Total Environment**, v. 545–546, p. 582–590, 2016.
- CATTANI, D. et al. Developmental exposure to glyphosate-based herbicide and depressive-like behavior in adult offspring: Implication of glutamate excitotoxicity and oxidative stress. **Toxicology**, v. 387, p. 67–80, 2017.
- CETESB. **Ficha de Informação Toxicológica (FiT): Glifosato**. [s.l: s.n.].
- COULLERY, R. P.; FERRARI, M. E.; ROSSO, S. B. Neuronal development and axon growth are altered by glyphosate through a WNT non-canonical signaling pathway. **NeuroToxicology**, v. 52, p. 150–161, 2016.
- DA FONSECA ARAUJO, F. V.; YOKOYAMA, L.; TEIXEIRA, L. A. C. Remoção de cor em soluções de corantes reativos por oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> UV. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 11–14, 2006.
- DAI, P. et al. Effect of glyphosate on reproductive organs in male rat. **Acta Histochemica**, v. 118, n. 5, p. 519–526, 2016.
- DE BRITO RODRIGUES, L. et al. Ecotoxicological assessment of glyphosate-based herbicides: Effects on different organisms. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 36, n. 7, p. 1755–1763, 2017.
- DE SOUZA, T. A. et al. Estudo de recuperação de glifosato e AMPA derivados em solo utilizando-se resinas nacionais. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1372–1376, 2006.
- DURKIN, P. R. Glyphosate: Human Health and Ecological Risk Assessment. **SERA TR-052-22-03b**, p. 336, 2011.
- EDIVALDO D VELINI, ELZA ALVES, MARIA C GODOY, D. K. M.; DUKE, R. T. S. S. O. Glyphosate applied at low doses can stimulate plant growth. **Pest Management Science**, v. 64, p. 489–496, 2008.
- EEC. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. **Official Journal of the European Communities**, p. 23, 1998.
- EFSA. **The 2017 European Union report on pesticide residues in food** EFSA Journal. [s.l: s.n.].

EPA. Epa 816-F-09-004. v. 1, 2009.

ERICKSON, W. P.; MCDONALD, L. L. Tests for bioequivalence of control media and test media in studies of toxicity. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 14, n. 7, p. 1247–1256, 1995.

FANTI, S. C.; PEREZ, S. C. J. G. D. A. Processo germinativo de sementes de paineira sob estresses hídrico e salino. **Pesquisa Agropecuaria Brasileira**, v. 39, n. 9, p. 903–909, 2004.

FANTIN, A. C. M. et al. Congresso Internacional de meio ambiente da AUGM. **Teste de sensibilidade em sementes de Rúcula (Eruca sativa) e Alface (Lactuca sp.) em contato com diferentes concentrações do pesticida Glifosato**, p. 1–15, 2009.

FENG, J. et al. Degradation of diuron in aqueous solution by ozonation. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 43, n. 7, p. 576–587, 2008.

FERREIRA, A. P. **DEGRADAÇÃO DO FÁRMACO CLORIDRATO DE TETRACICLINA VIA PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, 2015.

FLUEGGE, K.; FLUEGGE, K. Glyphosate use predicts healthcare utilization for ADHD in the healthcare cost and utilization project net (HCUPnet): A two-way fixed-effects analysis. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 25, n. 4, p. 1489–1503, 2016.

FONSECA, F. V. DA. **ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS POR OXIDAÇÃO COM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> FOTOATIVADO COM RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2003.

FORTES, C. et al. 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.

GONZÁLEZ UREÑA, Á. **Cinética Química**. Espanha: SINTESIS, 2001.

GRIGORI, P. B. F. N. V. A. A. M. D. N. F. C. F. L. M. B. F. **Por trás do alimento: Você bebe agrotóxicos? Descubra se a água da sua torneira foi contaminada, de acordo com dados do Sisagua**. Disponível em: <<https://portrasdoalimento.info/agrotoxico-na-agua/>>.

GROTE, B. Application of Advanced Oxidation Processes ( Aop ) in Water Treatment.

- 37th Annual Qld Water Industry Operations Workshop**, n. 17, p. 17–25, 2012.
- GWYNNE, D. C.; MURRAY, R. B. **Weed biology and control in agriculture and horticulture**. London: Batsford Academic and Educational, 1985.
- HAMADA, N. **ENSAIOS DE TOXICIDADE EMPREGADOS NA AVALIAÇÃO DE EFEITOS NO SISTEMA DE TRATAMENTO DE ESGOTOS E EFLUENTES, ETE SUZANO, E SEU ENTORNO, UTILIZANDO ORGANISMOS AQUÁTICOS**. [s.l.: s.n.].
- HASSEMER, M. E. N. Maria Eliza Nagel Hassemer. 2006.
- HESS, F. D. Light-dependent herbicides: an overview Review Light-dependent herbicides : an overview. v. 48, n. 2, p. 160–170, 2000.
- HOLLAND, P. T. Glossary of terms relating to pesticides (IUPAC Recommendations 1996). **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 5, p. 1167–1193, 1996.
- HOMLOK, R.; TAKÁCS, E.; WOJNÁROVITS, L. Radiolytic degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in dilute aqueous solution: PH dependence. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 284, n. 2, p. 415–419, 2010.
- HU, Y. S.; ZHAO, Y. Q.; SOROHAN, B. Removal of glyphosate from aqueous environment by adsorption using water industrial residual. **Desalination**, v. 271, n. 1–3, p. 150–156, 2011.
- HUSTON, P. L.; PIGNATELLO, J. J. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction. **Water Research**, v. 33, n. 5, p. 1238–1246, 1999.
- INMETRO. ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS. **Coordenação Geral de Acreditação**, v. DOQ-CGCRE-, p. 31, 2016.
- JAYASUMANA, C.; GUNATILAKE, S.; SENANAYAKE, P. Glyphosate, hard water and nephrotoxic metals: Are they the culprits behind the epidemic of chronic kidney disease of unknown etiology in Sri Lanka? **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 11, n. 2, p. 2125–2147, 2014.
- JOHAL, G. S.; HUBER, D. M. Glyphosate effects on diseases of plants. **European Journal of Agronomy**, v. 31, n. 3, p. 144–152, 2009.
- JÖNSSON, J.; CAMM, R.; HALL, T. Removal and degradation of Glyphosate in water treatment: A review. **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, v. 62, n. 7, p. 395–408, 2013.

- JUNGES, C. M. et al. Effectiveness evaluation of glyphosate oxidation employing the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC process: Toxicity assays with *Vibrio fischeri* and *Rhinella arenarum* tadpoles. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 48, n. 3, p. 163–170, 2013.
- KREMER, R. J.; MEANS, N. E. Glyphosate and glyphosate-resistant crop interactions with rhizosphere microorganisms. **European Journal of Agronomy**, v. 31, n. 3, p. 153–161, 2009.
- KREUTZ, L. C. et al. Exposure to sublethal concentration of glyphosate or atrazine-based herbicides alters the phagocytic function and increases the susceptibility of silver catfish fingerlings (*Rhamdia quelen*) to *Aeromonas hydrophila* challenge. **Fish and Shellfish Immunology**, v. 29, n. 4, p. 694–697, 2010.
- KRÜGER, M., SHEHATA, A. Collateral Damages of the Herbicide Glyphosate in Dairy Cows, Current Possibilities to Neutralize this Contaminations. **Institute of Bacteriology and Mycology of Veterinary Faculty**, 2014.
- KWIATKOWSKA, M.; HURAS, B.; BUKOWSKA, B. The effect of metabolites and impurities of glyphosate on human erythrocytes (in vitro). **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 109, n. 1, p. 34–43, 2014.
- LAJMANOVICH, R. C. et al. Toxicity of four herbicide formulations with glyphosate on *Rhinella arenarum* (Anura: Bufonidae) tadpoles: B-esterases and glutathione S-transferase inhibitors. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 60, n. 4, p. 681–689, 2011.
- LEE, H. et al. Interactions between the root pathogen *Rhizoctonia solani* AG-8 and acetolactate-synthase-inhibiting herbicides in barley. **Pest Management Science**, v. 68, n. 6, p. 845–852, 2012.
- LEIN, W. et al. Target-based discovery of novel herbicides. **Current Opinion in Plant Biology**, v. 7, n. 2, p. 219–225, 2004.
- LI, M. H. et al. Metabolic profiling of goldfish (*Carassius auratus*) after long-term glyphosate-based herbicide exposure. **Aquatic Toxicology**, v. 188, n. May, p. 159–169, 2017.
- LOGAN, J. G.; BIRKETT, M. A. Review Semiochemicals for biting y control: their identification and exploitation. **Pest Management Science**, v. 657, n. April, p. 647–657, 2007.

- LUND-HOIE, KARE; FRIESTAD, H. O. Photodegradation of the Herbicide Glyphosate in Water. **Environmental contamination and toxicology**, v. 36, p. 723–729, 1986.
- MAGALHÃES, D.P. & FERRÃO FILHO, A. . A ECOTOXICOLOGIA COMO FERRAMENTA NO BIOMONITORAMENTO DE ECOSSISTEMAS AQUÁTICOS. **Oecol. Bras.**, v. 12, n. 3, p. 355–381, 2008.
- MAIA CIRINO, M.; ROBINSON DE SOUZA, A. O tratamento probabilístico da teoria cinética de colisões em livros de Química brasileiros para o ensino médio. **REEC: Revista electrónica de enseñanza de las ciencias**, v. 9, n. 1, p. 125–144, 2010.
- MANASSERO, A. et al. Glyphosate degradation in water employing the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UVC process. **Water Research**, v. 44, n. 13, p. 3875–3882, 2010.
- MAQUEDA, C. et al. Behaviour of glyphosate in a reservoir and the surrounding agricultural soils. **Science of the Total Environment**, v. 593–594, p. 787–795, 2017.
- MARCHI, G. et al. Documentos 227 Herbicidas: mecanismos de ação e uso Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Embrapa Cerrados Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. 2008.
- MARINA IZÍDIO, RAFAEL BATISTA CORRÊA, MARCELO RODRIGUES DE HOLANDA, HÉLCIO JOSÉ IZÁRIO FILHO, ANDRÉ LUÍS DE CASTRO PEIXOTO, O. L. C. G. Redução Da Demanda Química De Oxigênio De Soluções Aquosas Do Herbicida Roundup Através Da Utilização De Uv/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba**, p. 542–545, 2007.
- MASON, Y. (ZELICOVITZ); CHOSHEN, E.; RAV-ACHA, C. Carbamate insecticides: Removal from water by chlorination and ozonation. **Water Research**, v. 24, n. 1, p. 11–21, 1990.
- MELO, K. G. Determinação de glifosato em amostras de urina humana pela derivatização com cloroformato de 9-fluorenilmetilo por cromatografia líquida com detecção de fluorescência. 2018.
- MERILES, J. M. et al. Selected soil-borne fungi under glyphosate application and crop residues from a long-term field experiment. **Biological Agriculture and Horticulture**, v. 26, n. 2, p. 193–205, 2008.
- MESCHEDE, E. D. V. E. A. M. C. G. D. K.; O, D. R. T. S. ; S. Review Semiochemicals for

- biting y control: their identification and exploitation. **Pest Management Science**, v. 657, n. April, p. 647–657, 2007.
- MESNAGE, R. et al. Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations below regulatory limits. **Food and Chemical Toxicology**, v. 84, p. 133–153, 2015.
- MONTEZUMA, MARCELO C; GALLI, A. J. B. **Glifosato - Alguns aspectos do uso do herbicida glifosato na agricultura**. São Paulo: [s.n.].
- MUNTER, R. ADVANCED OXIDATION PROCESSES – CURRENT STATUS AND PROSPECTS. **Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.**, v. 50, n. 2, p. 59–80, 2001.
- NAGARAJA, P.; BHASKARA, B. L. Sensitive spectrophotometric assessment of carbofuran using dapsona as a new chromogenic reagent in formulations and environmental samples. **Ecletica Quimica**, v. 31, n. 4, p. 43–48, 2006.
- NARDI, J. et al. Prepubertal subchronic exposure to soy milk and glyphosate leads to endocrine disruption. **Food and Chemical Toxicology**, v. 100, p. 247–252, 2017.
- NASCENTES, R. F. et al. Low doses of glyphosate enhance growth, CO<sub>2</sub> assimilation, stomatal conductance and transpiration in sugarcane and eucalyptus. **Pest Management Science**, v. 74, n. 5, p. 1197–1205, 2018.
- NASCIMENTO, A. P. DO et al. Study of Chronic Toxicity of the Glyphosate Herbicide on Seeds of Parsley, Lettuce and Coriander / Estudo Da Toxicidade Crônica Do Herbicida Glifosato Para As Sementes De Salsa, Alface E Coentro. **Revista Brasileira de Engenharia de Biosistemas**, v. 3, n. 2, p. 149, 2015.
- NIPPER, M. G. et al. Sediment toxicity and benthic communities in mildly contaminated mudflats. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 17, n. 3, p. 502–510, 1998.
- OKADA, E.; COSTA, J. L.; BEDMAR, F. Adsorption and mobility of glyphosate in different soils under no-till and conventional tillage. **Geoderma**, v. 263, p. 78–85, 2016.
- PEREGO, M. C. et al. Evidence for direct effects of glyphosate on ovarian function: glyphosate influences steroidogenesis and proliferation of bovine granulosa but not theca cells in vitro. **Journal of Applied Toxicology**, v. 37, n. 6, p. 692–698, 2017.
- PÉREZ, M. H. et al. Degradation of pesticides in water using solar advanced oxidation processes. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 64, n. 3–4, p. 272–281, 2006.
- PETERSON, D. E.; THOMPSON, C. R.; REGEHR, D. L.; AL-KHATIB, K. Normal Plant Growth and Development 4Hey Are. **Topeka: Kansas State University**, p. 24, 2001.

- PIGNATI, W. A. et al. Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: Uma ferramenta para a vigilância em saúde. **Ciencia e Saude Coletiva**, v. 22, n. 10, p. 3281–3293, 2017.
- PRIMOST, J. E. et al. Glyphosate and AMPA, “pseudo-persistent” pollutants under real-world agricultural management practices in the Mesopotamic Pampas agroecosystem, Argentina. **Environmental Pollution**, v. 229, p. 771–779, 2017.
- PRÓSPERI, V. A. **COMPARAÇÃO DE MÉTODOS ECOTOXICOLÓGICOS NA AVALIAÇÃO DE SEDIMENTOS MARINHOS E ESTUARINOS**. [s.l: s.n.].
- RASHID, A. et al. Effects of soil-borne *Rhizoctonia solani* on canola seedlings after application of glyphosate herbicide. **Canadian Journal of Plant Science**, v. 93, n. 1, p. 97–107, 2013.
- RATCLIFFE, J. M. Recognition and management of shock. **Current Anaesthesia and Critical Care**, v. 10, n. 5, p. 241–245, 1999.
- REBESSI, A. C. et al. Estudo Da Toxicidade Crônica Do Herbicida Glifosato Em Sementes De Milho, De Quiabo E Rucúla. **Engenharia Ambiental**, v. 8, n. 2, p. 017–027, 2011.
- RENDÓN-VON OSTEN, J.; DZUL-CAAMAL, R. 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, 2017.
- RIBEIRO, FABIANA ALVES DE LIMA; FERREIRA, MÁRCIA MIGUEL CASTRO; MORANO, SANDRA CAMPILONGO; SILVA, LUCIMARA RODRIGUES DA; SCHNEIDER, R. P. Planilha De Validação: Uma Nova Ferramenta Para Estimar Figuras De Mérito Na Validação De Métodos Analíticos Univariados. **Quim. Nova**, v. 31, n. 1, p. 164–171, 2008.
- ROSS, M. A.; CHILDS, D. J. Herbicide Mode-Of-Action Summary. **Purdue University: Cooperative Extension Service**, p. 8, 1996.
- ROY, N. M.; CARNEIRO, B.; OCHS, J. Glyphosate induces neurotoxicity in zebrafish. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 42, p. 45–54, 2016.
- SANDRINI, J. Z. et al. Effects of glyphosate on cholinesterase activity of the mussel *Perna perna* and the fish *Danio rerio* and *Jenynsia multidentata*: In vitro studies. **Aquatic**

- Toxicology**, v. 130–131, p. 171–173, 2013.
- SIDOLI, P.; BARAN, N.; ANGULO-JARAMILLO, R. Glyphosate and AMPA adsorption in soils: laboratory experiments and pedotransfer rules. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 6, p. 5733–5742, 2016.
- SIHTMÄE, M. et al. Ecotoxicological effects of different glyphosate formulations. **Applied Soil Ecology**, v. 72, p. 215–224, 2013.
- SILVA, ALINE SANTANA DA; PEZZA, HELENA REDIGOLO; PEZZA, L. **Desenvolvimento de métodos quantitativos e de sistemas de screening para a determinação de glifosato**. [s.l.] Universidade Estadual Paulista - UNESP, 2012.
- SILVA, L. L. S. **UTILIZAÇÃO DE UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> E OSMOSE INVERSA PARA REMOÇÃO DE ESTROGÊNIO PRESENTES EM ESGOTO SANITÁRIO BIOTRATADO**. [s.l.] UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, 2016.
- SIMONSEN, L. et al. Fate and availability of glyphosate and AMPA in agricultural soil. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes**, v. 43, n. 5, p. 365–375, 2008.
- SINDIVEG. O que você precisa saber sobre defensivos agrícolas. p. 27, 2017.
- STEPHEN O. DUKE, NINA CEDERGREEN, EDIVALDO D.VELINI, R. G. B. HORMESIS: IS IT AN IMPORTANT FACTOR IN HERBICIDE USE AND ALLELOPATHY? **HORMESIS AND PHYTOTOXINS**, p. 29–33, 2006.
- SUN, J. H. et al. Degradation of azo dye Amido black 10B in aqueous solution by Fenton oxidation process. **Dyes and Pigments**, v. 74, n. 3, p. 647–652, 2007.
- SZAREK, J. et al. Effects of the herbicide Roundup. **Marine Environmental Research**, v. 50, p. 263–266, 2000.
- THOMAS, B.; ASSOCIATE, F. S. OH. **Journal of Environmental Engineering**, v. 119, n. 6, p. 1139–1157, 1994.
- TRAVAGLIA, C. et al. Towards sustainable maize production: Glyphosate detoxification by *Azospirillum* sp. and *Pseudomonas* sp. **Crop Protection**, v. 77, p. 102–109, 2015.
- VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M.; SILVA, A. M. M. Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu - SP. **Eclética Química**, v. 22, n. 0, p. 49–66, 1997.

- VAN BRUGGEN, A. H. C. et al. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. **Science of the Total Environment**, v. 616–617, p. 255–268, 2018.
- VAN DER BRUGGEN, B.; LEJON, L.; VANDECASTEELE, C. Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. **Environmental Science and Technology**, v. 37, n. 17, p. 3733–3738, 2003.
- VIDAL, E. et al. Simplified reaction kinetics, models and experiments for glyphosate degradation in water by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v. 14, n. 2, p. 366–377, 2015.
- WAGNER, R.; KOGAN, M.; PARADA, A. M. Phytotoxic activity of root absorbed glyphosate in corn seedlings (*Zea mays* L.). **Weed Biology and Management**, v. 3, n. 4, p. 228–232, 2003.
- WANG, J.; WANG, S. Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants. **Chemical Engineering Journal**, v. 334, n. October 2017, p. 1502–1517, 2018.
- WEIR, S. M. et al. Acute toxicity and risk to lizards of rodenticides and herbicides commonly used in New Zealand. **New Zealand Journal of Ecology**, v. 40, n. 3, p. 342–350, 2016.
- YADAV, V.; KAUR, P.; KAUR, P. Effect of light conditions and chemical characteristics of water on dissipation of glyphosate in aqueous medium. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 189, n. 12, 2017.
- YANG, X. et al. Short-term transport of glyphosate with erosion in Chinese loess soil - A flume experiment. **Science of the Total Environment**, v. 512–513, p. 406–414, 2015.
- YUAN, J. et al. Removal of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from synthetic water by nanofiltration. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 39, n. 11, p. 1384–1392, 2018.
- ZHANG, S. et al. Biological impacts of glyphosate on morphology, embryo biomechanics and larval behavior in zebrafish (*Danio rerio*). **Chemosphere**, v. 181, p. 270–280, 2017.
- ZUCCARI, M. L.; GRANER, C. A. F.; LEOPOLDO, P. R. Determinação Da Demanda Química De Oxigênio (Dqo) Em Águas E Efluentes Por Método Colorimétrico Alternativo. **Energ. Agric., Botucatu**, v. 20, n. 4, p. 69–82, 2005.

# APÊNDICE I

Figura 34 - Curvas de calibração da metodologia de Bhaskara e Nagaraja (2006) de 0,1 a 3,5 mg/L em (a) pH 4,4; (b) pH 6,2; e (c) pH 8,0.

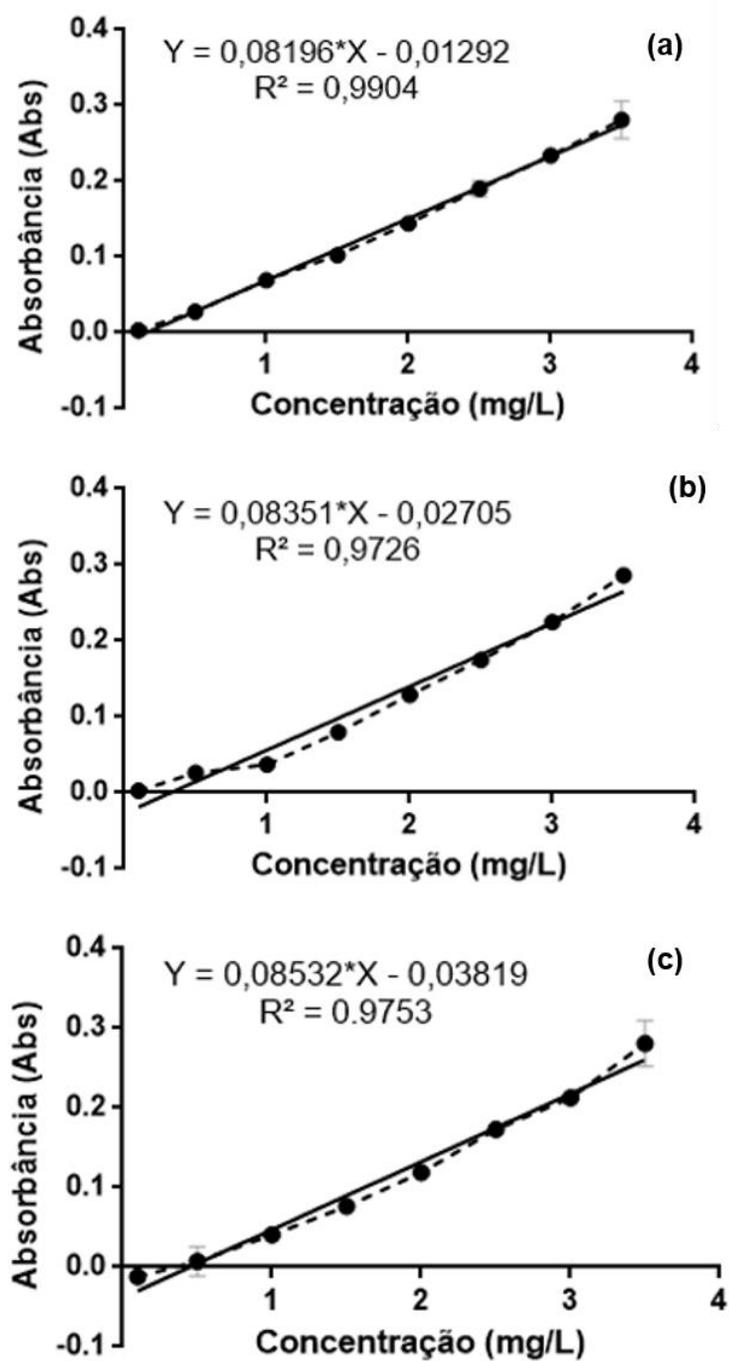


Figura 35 - Varredura na concentração de 3,0 mg/L de glifosato padrão descontando o branco em pH 4,4. (a) varredura completa; e (b) aproximação de 370 - 700 nm.

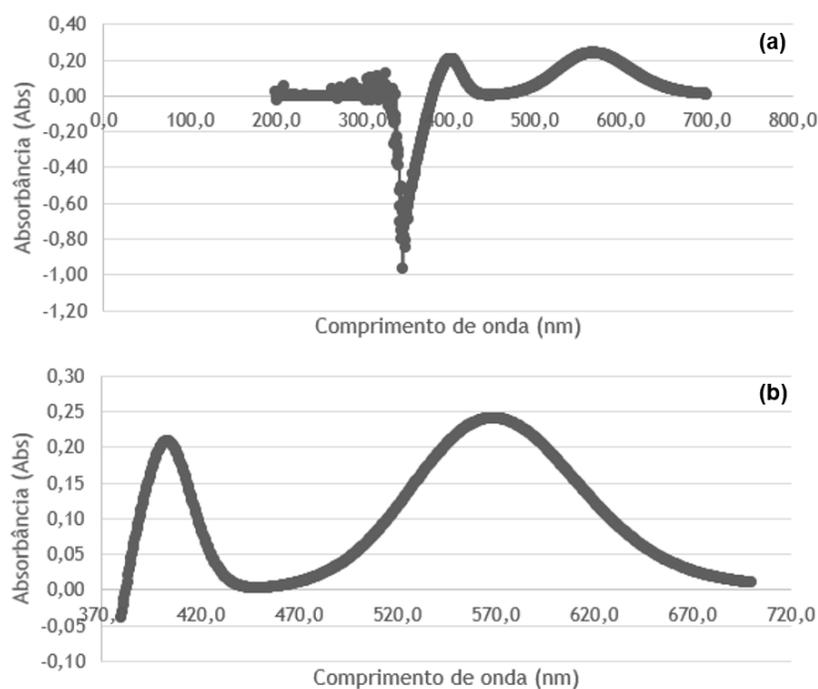


Figura 36 - Varredura na concentração de 3,0 mg/L de glifosato padrão descontando o branco em pH 6,2. (a) varredura completa; e (b) aproximação de 370 - 700 nm.

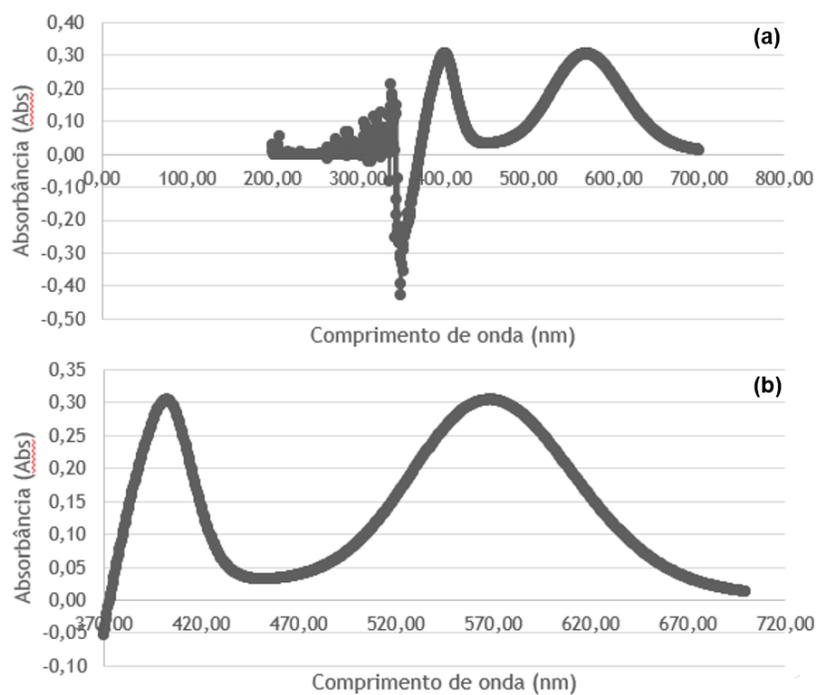
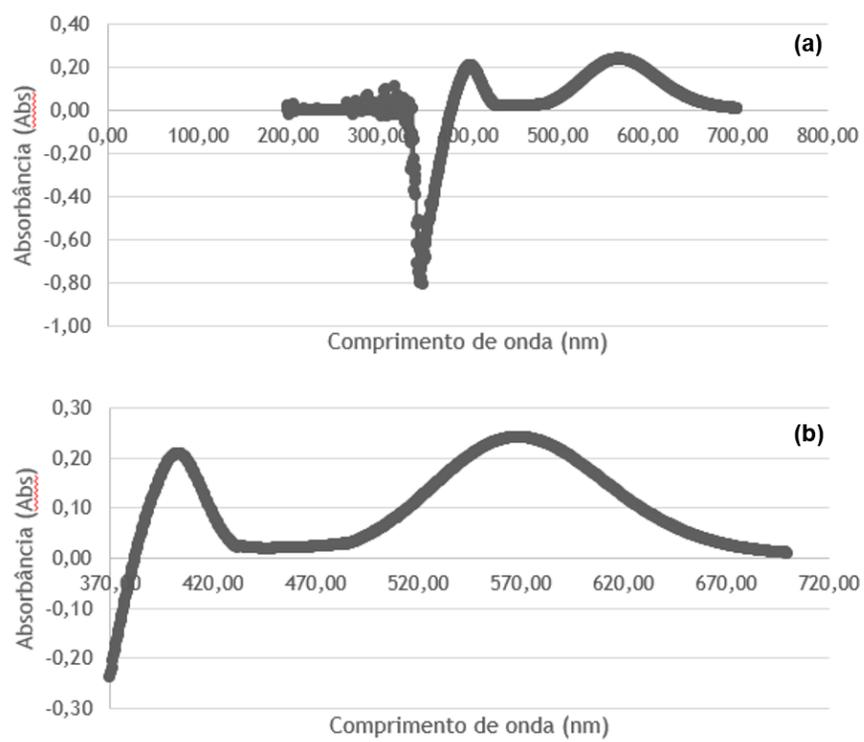
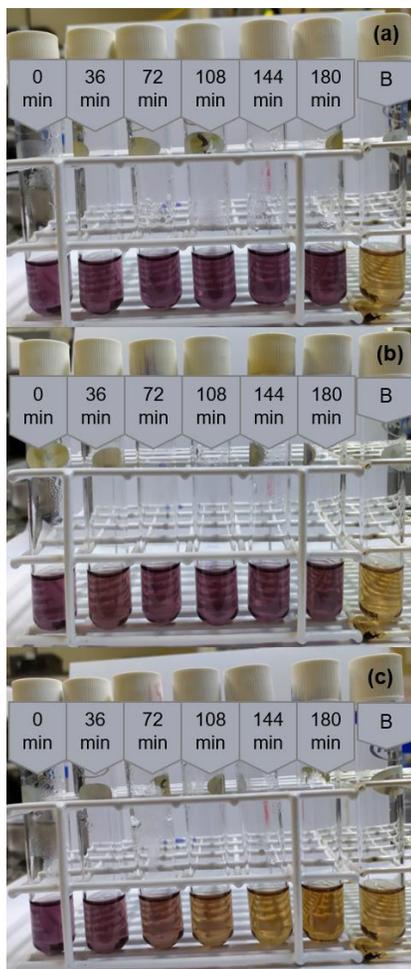


Figura 37 - Varredura na concentração de 3,0 mg/L de glifosato padrão descontando o branco em pH 8,0. (a) varredura completa; e (b) aproximação de 370 - 700 nm.



## Apêndice II

Figura 38 - Leitura das amostras das condições de teste  $C_0$  Glifosato = 50 mg/L,  $C_0$   $H_2O_2$  = 60 mg/L, pH = 8,0. B = Branco. (A) Somente  $H_2O_2$ ; (B) Somente UV; e (C)  $H_2O_2$ /UV.



# Apêndice III

Figura 39 - Teste de Dunnett para amostra não tratada de L. sativa

ALFACE PRE-TRATADO (50 MG.L)						
File: ALFACE PRE 2 Transform: NO TRANSFORMATION						
DUNNETTS TEST - TABLE 1 OF 2			Ho:Control<Treatment			
GROUP	IDENTIFICATION		TRANSFORMED MEAN	MEAN CALCULATED IN ORIGINAL UNITS	T STAT	SIG
1	CONTROLE ALFACE		17.154	17.154		
2	100%		10.374	10.374	2.998	*
3	50%		13.445	13.445	1.640	
4	25%		12.784	12.784	1.933	
5	12.5%		16.715	16.715	0.194	
6	6.2%		21.122	21.122	-1.755	
7	3.1%		16.788	16.788	0.162	
8	1.6%		19.531	19.531	-1.051	
9	0.8%		22.304	22.304	-2.277	
10	0.4%		16.698	16.698	0.202	
Dunnett table value = 2.42 <1 Tailed Value, P=0.05, df=210,9>						

ALFACE PRE-TRATADO (50 MG.L)						
File: ALFACE PRE 2 Transform: NO TRANSFORMATION						
DUNNETTS TEST - TABLE 2 OF 2			Ho:Control<Treatment			
GROUP	IDENTIFICATION		NUM OF REPS	Minimum Sig Diff <IN ORIG. UNITS>	% of CONTROL	DIFFERENCE FROM CONTROL
1	CONTROLE ALFACE		40			
2	100%		20	5.473	31.9	6.780
3	50%		20	5.473	31.9	3.709
4	25%		20	5.473	31.9	4.371
5	12.5%		20	5.473	31.9	0.439
6	6.2%		20	5.473	31.9	-3.968
7	3.1%		20	5.473	31.9	0.366
8	1.6%		20	5.473	31.9	-2.377
9	0.8%		20	5.473	31.9	-5.150
10	0.4%		20	5.473	31.9	0.456

|| Press any key to continue or Esc to return to menu ||

Figura 40 - Testes de Dunnett, Bonferroni e Williams para amostra pós-tratada de L. sativa

ALFACE POS-TRATADO					
File: ALFACE POS-TRATADO Transform: NO TRANSFORMATION					
DUNNETTS TEST		TABLE 1 OF 2		Ho:Control<Treatment	
GROUP	IDENTIFICATION	TRANSFORMED MEAN	MEAN CALCULATED IN ORIGINAL UNITS	T STAT	SIG
1	CONTROLE	17.154	17.154		
2	100%	13.581	13.581	1.290	
3	50%	23.931	23.931	-2.446	
4	25%	23.658	23.658	-2.348	
5	12,5%	21.049	21.049	-1.406	
6	6,2%	20.327	20.327	-1.145	
7	3,1%	17.467	17.467	-0.113	
8	1,6%	21.888	21.888	-1.709	
9	0,8%	10.740	10.740	2.315	
10	0,4%	12.635	12.635	1.632	
Dunnett table value = 2.42 <1 Tailed Value, P=0.05, df=210,9>					

ALFACE POS-TRATADO					
File: ALFACE POS-TRATADO Transform: NO TRANSFORMATION					
BONFERRONI T-TEST		TABLE 1 OF 2		Ho:Control<Treatment	
GROUP	IDENTIFICATION	TRANSFORMED MEAN	MEAN CALCULATED IN ORIGINAL UNITS	T STAT	SIG
1	CONTROLE	17.154	17.154		
2	100%	13.581	13.581	1.290	
3	50%	23.931	23.931	-2.446	
4	25%	23.658	23.658	-2.348	
5	12,5%	21.049	21.049	-1.406	
6	6,2%	20.327	20.327	-1.145	
7	3,1%	17.467	17.467	-0.113	
8	1,6%	21.888	21.888	-1.709	
9	0,8%	10.740	10.740	2.315	
10	0,4%	12.635	12.635	1.632	
Bonferroni T table value = 2.58 <1 Tailed Value, P=0.05, df=120,9>					

ALFACE POS-TRATADO					
File: ALFACE POS-TRATADO Transform: NO TRANSFORMATION					
WILLIAMS TEST <Isotonic regression model>		TABLE 1 OF 2			
GROUP	IDENTIFICATION	N	ORIGINAL MEAN	TRANSFORMED MEAN	ISOTONIZED MEAN
1	CONTROLE	40	17.154	17.154	19.579
2	100%	20	13.581	13.581	19.579
3	50%	20	23.931	23.931	19.579
4	25%	20	23.658	23.658	19.579
5	12,5%	20	21.049	21.049	19.579
6	6,2%	20	20.327	20.327	19.579
7	3,1%	20	17.467	17.467	19.579
8	1,6%	20	21.888	21.888	19.579
9	0,8%	20	10.740	10.740	11.687
10	0,4%	20	12.635	12.635	11.687

Press any key to continue

Figura 41 - Testes de Dunnett, Bonferroni e Williams para amostra não tratada de E. sativa

RUCULA PRE-TRATADO (50 MGL) File: RUCULA PRE-TRATADO Transform: NO TRANSFORMATION						RUCULA PRE-TRATADO (50 MGL) File: RUCULA PRE-TRATADO Transform: NO TRANSFORMATION					
DUNNETTS TEST - TABLE 1 OF 2 Ho:Control<Treatment						DUNNETTS TEST - TABLE 2 OF 2 Ho:Control<Treatment					
GROUP	IDENTIFICATION	TRANSFORMED MEAN	MEAN CALCULATED IN ORIGINAL UNITS	T STAT	SIG	GROUP	IDENTIFICATION	NUM OF REPS	Minimum Sig Diff <IN ORIG. UNITS>	% of CONTROL	DIFFERENCE FROM CONTROL
1	CONTROLE RUCULA	39.992	39.992			1	CONTROLE RUCULA	40			
2	100%	9.525	9.525	6.834	*	2	100%	20	10.789	27.0	30.467
3	50%	12.464	12.464	6.175	*	3	50%	20	10.789	27.0	27.528
4	25%	12.212	12.212	6.231	*	4	25%	20	10.789	27.0	27.780
5	12.5%	17.209	17.209	5.110	*	5	12.5%	20	10.789	27.0	22.783
6	6.2%	21.659	21.659	4.112	*	6	6.2%	20	10.789	27.0	18.332
7	3.1%	21.192	21.192	4.217	*	7	3.1%	20	10.789	27.0	18.800
8	1.6%	20.313	20.313	4.414	*	8	1.6%	20	10.789	27.0	19.679
9	0.8%	18.342	18.342	4.856	*	9	0.8%	20	10.789	27.0	21.650
10	0.4%	25.607	25.607	3.227	*	10	0.4%	20	10.789	27.0	14.385
Dunnnett table value = 2.42 <1 Tailed Value, P=0.05, df=210,9>											
Press any key to continue						Press any key to continue or Esc to return to menu					
RUCULA PRE-TRATADO (50 MGL) File: RUCULA PRE-TRATADO Transform: NO TRANSFORMATION						RUCULA PRE-TRATADO (50 MGL) File: RUCULA PRE-TRATADO Transform: NO TRANSFORMATION					
BONFERRONI T-TEST - TABLE 1 OF 2 Ho:Control<Treatment						BONFERRONI T-TEST - TABLE 2 OF 2 Ho:Control<Treatment					
GROUP	IDENTIFICATION	TRANSFORMED MEAN	MEAN CALCULATED IN ORIGINAL UNITS	T STAT	SIG	GROUP	IDENTIFICATION	NUM OF REPS	Minimum Sig Diff <IN ORIG. UNITS>	% of CONTROL	DIFFERENCE FROM CONTROL
1	CONTROLE RUCULA	39.992	39.992			1	CONTROLE RUCULA	40			
2	100%	9.525	9.525	6.834	*	2	100%	20	11.502	28.8	30.467
3	50%	12.464	12.464	6.175	*	3	50%	20	11.502	28.8	27.528
4	25%	12.212	12.212	6.231	*	4	25%	20	11.502	28.8	27.780
5	12.5%	17.209	17.209	5.110	*	5	12.5%	20	11.502	28.8	22.783
6	6.2%	21.659	21.659	4.112	*	6	6.2%	20	11.502	28.8	18.332
7	3.1%	21.192	21.192	4.217	*	7	3.1%	20	11.502	28.8	18.800
8	1.6%	20.313	20.313	4.414	*	8	1.6%	20	11.502	28.8	19.679
9	0.8%	18.342	18.342	4.856	*	9	0.8%	20	11.502	28.8	21.650
10	0.4%	25.607	25.607	3.227	*	10	0.4%	20	11.502	28.8	14.385
Bonferroni T table value = 2.58 <1 Tailed Value, P=0.05, df=120,9>											
Press any key to continue						Press any key to continue or Esc to return to menu					
RUCULA PRE-TRATADO (50 MGL) File: RUCULA PRE-TRATADO Transform: NO TRANSFORMATION						RUCULA PRE-TRATADO (50 MGL) File: RUCULA PRE-TRATADO Transform: NO TRANSFORMATION					
WILLIAMS TEST <Isotonic regression model> TABLE 1 OF 2						WILLIAMS TEST <Isotonic regression model> TABLE 2 OF 2					
GROUP	IDENTIFICATION	N	ORIGINAL MEAN	TRANSFORMED MEAN	ISOTONIZED MEAN	IDENTIFICATION	ISOTONIZED MEAN	CALC. WILLIAMS	SIG P=.05	TABLE WILLIAMS	DEGREES OF FREEDOM
1	CONTROLE RUCULA	40	39.992	39.992	39.992	CONTROLE RUCULA	39.992				
2	100%	20	9.525	17.614	17.614	100%	17.614	5.020	*	1.66	k= 1, v=210
3	50%	20	12.464	17.614	17.614	50%	17.614	5.020	*	1.73	k= 2, v=210
4	25%	20	12.212	17.614	17.614	25%	17.614	5.020	*	1.75	k= 3, v=210
5	12.5%	20	17.209	17.614	17.614	12.5%	17.614	5.020	*	1.77	k= 4, v=210
6	6.2%	20	21.659	17.614	17.614	6.2%	17.614	5.020	*	1.77	k= 5, v=210
7	3.1%	20	21.192	17.614	17.614	3.1%	17.614	5.020	*	1.78	k= 6, v=210
8	1.6%	20	20.313	17.614	17.614	1.6%	17.614	5.020	*	1.78	k= 7, v=210
9	0.8%	20	18.342	17.614	17.614	0.8%	17.614	5.020	*	1.78	k= 8, v=210
10	0.4%	20	25.607	17.614	17.614	0.4%	17.614	5.020	*	1.78	k= 9, v=210
s = 16.279											
Note: df used for table values are approximate when v > 20.											
Press any key to continue						Press any key to continue or Esc to return to menu					

Figura 42 - Testes de Dunnett, Bonferroni e Williams para amostra pós-tratada de E. sativa

RUCULA POS-TRATADO					
File: RUCULA POS-TRATADO Transform: NO TRANSFORMATION					
DUNNETTS TEST - TABLE 1 OF 2			Ho:Control<Treatment		
GROUP	IDENTIFICATION	TRANSFORMED MEAN	MEAN CALCULATED IN ORIGINAL UNITS	T STAT	SIG
1	CONTROLE RUCULA	39.992	39.992		
2	100%	13.917	13.917	4.287	*
3	50%	25.327	25.327	2.411	
4	25%	31.207	31.207	1.444	
5	12.5%	20.274	20.274	3.242	*
6	6.2%	33.609	33.609	1.050	
7	3.1%	30.379	30.379	1.581	
8	1.6%	34.377	34.377	0.923	
9	0.8%	43.685	43.685	-0.607	
10	0.4%	19.806	19.806	3.319	*
Dunnett table value = 2.42 <1 Tailed Value, P=0.05, df=210,9>					

RUCULA POS-TRATADO					
File: RUCULA POS-TRATADO Transform: NO TRANSFORMATION					
BONFERRONI T-TEST - TABLE 1 OF 2			Ho:Control<Treatment		
GROUP	IDENTIFICATION	TRANSFORMED MEAN	MEAN CALCULATED IN ORIGINAL UNITS	T STAT	SIG
1	CONTROLE RUCULA	39.992	39.992		
2	100%	13.917	13.917	4.287	*
3	50%	25.327	25.327	2.411	
4	25%	31.207	31.207	1.444	
5	12.5%	20.274	20.274	3.242	*
6	6.2%	33.609	33.609	1.050	
7	3.1%	30.379	30.379	1.581	
8	1.6%	34.377	34.377	0.923	
9	0.8%	43.685	43.685	-0.607	
10	0.4%	19.806	19.806	3.319	*
Bonferroni T table value = 2.58 <1 Tailed Value, P=0.05, df=120,9>					

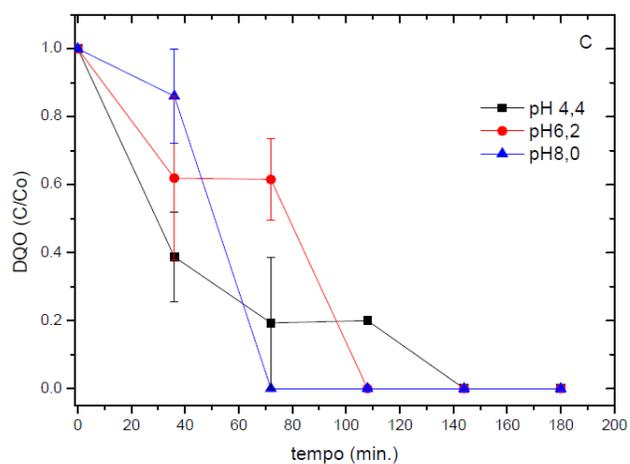
  

RUCULA POS-TRATADO					
File: RUCULA POS-TRATADO Transform: NO TRANSFORMATION					
WILLIAMS TEST <Isotonic regression model>			TABLE 1 OF 2		
GROUP	IDENTIFICATION	N	ORIGINAL MEAN	TRANSFORMED MEAN	ISOTONIZED MEAN
1	CONTROLE RUCULA	40	39.992	39.992	39.992
2	100%	20	13.917	13.917	29.096
3	50%	20	25.327	25.327	29.096
4	25%	20	31.207	31.207	29.096
5	12.5%	20	20.274	20.274	29.096
6	6.2%	20	33.609	33.609	29.096
7	3.1%	20	30.379	30.379	29.096
8	1.6%	20	34.377	34.377	29.096
9	0.8%	20	43.685	43.685	29.096
10	0.4%	20	19.806	19.806	19.806

|| Press any key to continue ||

# APÊNDICE IV

Figura 43 - Remoção de DQO em diferentes pH (4,4, 6,2, e 8,0). Condições iniciais: Glifosato = 50 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 60 mg/L.



# Anexo I

Figura 44 - Pico de absorção da técnica de quantificação do herbicida glifosato reportado pelos autores Bhaskara e Nagaraja (2006)

