

TRATAMENTO DE ÁGUA CONTAMINADA COM GLIFOSATO COMERCIAL PELO SISTEMA DE H₂O₂/UV

Milena D arc Santos Ferreira ¹
Camylla Barbosa da Silva²
Kenia Kelly Freitas Sarmiento ³
Carlos Antônio Pereira de Lima ⁴

RESUMO

O presente estudo apresenta como referência ao tratamento de águas contaminadas com glifosato no setor agropecuário é um dos pilares de manutenção da vida na sociedade humana e o crescimento acentuado das populações exige que a produção dos alimentos seja otimizada, sendo necessário a adoção de condutas que aumentem a produtividade dos alimentos. Uma das práticas executadas para assegurar a maior produtividade é a utilização de substâncias químicas como agrotóxicos. A maioria das propriedades rurais utiliza o mesmo manancial para o consumo humano e na utilização dos processos produtivos, havendo a real possibilidade de contaminação das matrizes hídricas e de malefícios fisiológicos aos organismos que venham consumir essa água contaminada. As referidas substâncias são contaminantes persistentes que necessitam de metodologias alternativas e limpas para sua remoção. Com isso, o presente estudo aplicou o sistema H₂O₂/UV no tratamento de águas sintéticas com concentrações definidas de 0,5 mg.L⁻¹ de Glifosato, objetivando as suas remoções individualizadas condicionadas por variações de valores de temperatura e da potência das lâmpadas. Os experimentos foram balizados por planejamento fatorial do tipo DCC. Todos os experimentos tiveram duração de 60 minutos, fizeram uso de três lâmpadas UV (394 nm) com potência nominal total de 150W, e volume total de água sintética de 7 litros. As ferramentas estatísticas utilizadas foi o Statistics 10 no qual resultaram em análise que indicam a necessidade de ajustes dos modelos para otimização da predição e o consequente aumento dos valores de degradação do contaminante.

Palavras-chave: Agrotóxicos, Processos Oxidativos Avançados, Planejamento Fatorial.

INTRODUÇÃO

O Brasil é um dos maiores consumidores de agrotóxicos e essa conduta resulta na premissa de que os defensivos agrícolas representam a segunda maior causa de contaminação da matriz hídrica brasileira, visto que os solos contaminados são vetores na inserção de defensivos agrícolas nas águas superficiais e subterrâneas pelos processos de lixiviação e percolação, respectivamente. A inserção de agrotóxicos na água causa efeitos danosos na fauna e flora aquáticas, havendo provável efeito bioacumulativo que torna o consumo de peixes um

¹ Graduanda do Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba – UEPB, milena.ferreira@aluno.uepb.edu.br;

² Graduado pelo Curso de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba - UEPB, camylla.barbosa.silva@aluno.uepb.edu.br.

³ Doutoranda do Curso de Engenharia Ambiental da Universidade Estadual da Paraíba -UEPB, kenia.sarmiento@aluno.uepb.edu.br.

⁴ Professor orientador: Doutor, Universidade Estadual da Paraíba -UEPB, caplima@uepb.edu.br.

potencial agente de ameaça à saúde humana, além da possibilidade real de contaminação de lavouras que estejam à jusante dos pontos de contaminação e que sejam irrigadas por essas águas (ZACARIAS et al., 2017; BAI et al., 2019).

O desenvolvimento acelerado da agricultura tem aumentado a necessidade do uso de herbicidas. Na última década, os herbicidas formulados a base de glifosato têm ganhado expressão e importância, em virtude do crescimento na área semeada com culturas geneticamente modificadas. Além disso, por ser tratar de um herbicida sistêmico e de amplo espectro de ação, podendo ser aplicado em baixos volumes de calda comparado à herbicidas convencionais (RODRIGUES & ALMEIDA, 2005).

O glifosato é a molécula herbicida de maior participação no mercado mundial, com mais de 150 marcas comerciais sendo comercializado em mais de 119 países, com registro para mais de uma centena de culturas (HARTZLER, 2006; TONI et al., 2006).

No Brasil, esse herbicida é formulado com diferentes sais, como o sal potássico, sal de isopropilamina e o sal de amônio (RODRIGUES & ALMEIDA, 2005). O glifosato é um importante herbicida por apresentar grande capacidade de translocação na planta (SHANER, 2009) e efetivo controle, rápida inativação no solo, baixa toxicidade a animais e a quem manipula o produto (FRANZ et al., 1997; AMARANTE JÚNIOR et al., 2002).

Para o glifosato as principais vias de dissipação na água são por degradação microbiológica e a união com sedimentos. O glifosato não se degrada rapidamente na água, mas em presença da microflora da água o glifosato se decompõe em AMPA (GIESY et al., 2000) e eventualmente em dióxido de carbono (RUEPPEL et al., 1977). Tem-se observado outras vias metabólicas, inclusive degradação posterior do AMPA em fosfato inorgânico e $\text{CH}_3\text{-NH}_3$, e pela via das sarcosina a glicina (LIU et al., 1991).

Com relação ao efeito de glifosato em organismos aquáticos, um estudo realizado por Tate et al. (2000), verificou que caramujos aquáticos (*Pseudosuccinea columella*) quando exposto ao herbicida tiveram um incremento na postura de ovos e no teor de aminoácidos nos tecidos, tendo o herbicida efeito mais estimulante na reprodução, em vez de prejudicial.

Com a problemática exposta faz-se necessária a pesquisa e implementação de tecnologias alternativas e limpas para degradação do Glifosato na matriz hídrica. Uma opção valorosa é a utilização de Processos Oxidativos Avançados (POAs) que são capazes de degradar por reações de oxidação os contaminantes químicos persistentes. Dentre os POAs pode-se enaltecer o sistema $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ pela sua significativa eficácia e aplicabilidade nos processos de degradação de substâncias persistentes e contaminantes da matriz hídrica (LOPES et al., 2018; ZHAN et al., 2018).

A aplicação do sistema H₂O₂/UV ocorre em dispositivos denominados reatores e a eficácia do tratamento da água é condicionada por ajustes de fatores físicos e químicos. A associação de conhecimentos e elementos físicos da indústria 4.0 poderá ampliar consideravelmente o acesso e a utilização do sistema H₂O₂/UV ao grande público, pois torna-se possível a construção de reatores com configurações prontas e de fácil manipulação por pessoas que não sejam atuantes da área de aplicação de tratamentos avançados de água.

Assim, a presente pesquisa desenvolveu estudos relacionados à aplicação do sistema H₂O₂/UV no tratamento de água contaminada por Glifosato comercial, fazendo-se uso de elementos da indústria 4.0 para se configurar os fatores físicos e químicos de maneira automatizada. O objetivo dos estudos é o tratamento de água contaminada por Glifosato de formulação comercial, fazendo-se uso do sistema H₂O₂/UV e utilizando equipamentos de baixo custo para reuso de água em áreas rurais.

METODOLOGIA

Os ensaios experimentais e a execução das análises físico e química foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Ciências Ambientais (LAPECA), do Centro de Ciências e Tecnologia (CCT) da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB), que está localizado no município de Campina Grande- PB no Bairro do Bodocongó.

Os estudos referentes ao tratamento de água contaminada com glifosato comercial foram executados na unidade experimental do reator fotocatalítico com chicanas e recebimento de radiação UV artificial fornecida pelo suporte de lâmpadas, a escolha do reator retangular com chicanas é devido ao favorecimento da colisão entre o contaminante e o H₂O₂, e desta forma melhorar a homogeneização e a diminuição de caminhos preferenciais (GOGATE e PANDIT, 2004).

A unidade experimental consiste de uma bancada com constituintes eletrônicos, que auxilia na melhor obtenção dos dados experimentais das caracterizações físico-químicas das amostras como; PH (módulo e sensor Arduino), Temperatura (módulo e sensor Arduino), Turbidez (módulo e sensor Arduino), Radiação UV (módulo e sensor Arduino), H₂O₂ residual (NOGUEIRA et al., 2005) e Glifosato (USEPA,1993).

Foi utilizado o volume de 7 litros de água acrescida de Glifosato comercial (0,5 mg/l), juntamente com um volume de H₂O₂ (240 mg/l) e pH 9, ressaltando que todas as concentrações iniciais que decorreu no planejamento fatorial dos experimentos. O uso de radiação UV artificial por um período de 1 hora com retirada de alíquotas amostrais a cada 15 minutos.

A metodologia escolhida para o planejamento fatorial é relacionada ao Delineamento Composto Central (DCC), desenvolvido no objetivo de encontrar o ponto de resposta máxima

ou mínima, em ensaios de K fatores, na execução da pesquisa usou-se o delineamento de segunda ordem (2^k) constituído em duas etapas; o fatorial 2^k com duas partes centrais e a outra parte é referente aos pontos axiais.

Os aspectos determinantes (K) para escolha deste modelo de experimentação fatorial foram os parâmetros como; PH, concentração de H_2O_2 , e a temperatura da água com o pesticida e as lâmpadas UV que foram utilizadas no reator fotocatalítico. Os critérios citados anteriormente são utilizados como variáveis repostas nos valores obtidos nas concentrações dos contaminantes que foram tratados. O planejamento fatorial apresentou as variáveis independentes como temperatura e potência das lâmpadas, a escolha do método é devido a impossibilidade da reprodução dos pontos axiais da variável do tempo no Plano 1 (Tabela 1) que apresentou os fatores determinantes nos níveis (inferior, central, superior) e na (tabela 2) apontou as matrizes destes experimentos.

Neste plano, o tempo foi de 1 h devido a dois grandes fatores, o primeiro é de acordo com os resultados que obtivemos com esta metodologia, e o segundo fator está interligado com a questão do custo relacionados a gastos da energia elétrica.

Tabela 1 - Temperatura e Lâmpada

	Fatores	Nível -1	Nível 0	Nível +1
X1	Temperatura (°C)	26	38	50
X2	Lâmpadas (W)	55	95	150

Tabela 2 – Matriz experimentos (temperatura x lâmpadas)

Experimentos	Temperatura (°C)	Lâmpadas
1	26	55
2	50	55
3	26	150
4	50	150
5 (central)	38	95
6(central)	38	95
7 (central)	38	95

A análise estatística dos resultados foi realizada usando o programa Statistica 10 para Windows. O objetivo principal deste planejamento foi encontrar as melhores condições para degradação do glifosato.

As medições ocorreram no equipamento espectrofotômetro que foi configurado com o ajuste de comprimento no comprimento de onda de 395 nm com as seguintes configurações das amostras:

1. O ajuste do pH deve estar ($9 \pm 0,2$) do efluente tratado nas soluções de NaOH e H₂O₄.
2. No tubo de ensaio é acrescentado 3ml da amostra com pH ($9 \pm 0,2$), com 1,5 ml de reagente combinado e completa com 5,5 ml de água destilada, após essa combinação ocorre a formação de um composto azul proporcional a concentração do ortofosfato. Logo ao aparecimento da cor azulada faz-se a leitura no intervalo de minutos após as adições desses componentes.

A performance do tratamento na execução dos procedimentos nas unidades experimentais que foi montada se tornou essencial para realização das análises das concentrações finais do pesticida Glifosato.

REFERENCIAL TEÓRICO

O crescimento acentuado da economia e da população na sociedade atual gerou, em concomitância, importante impacto nas matrizes ambientais pela produção e lançamento mais intenso de novos poluentes persistentes ao manejo convencional. A matriz hídrica representa um dos maiores condicionantes da vida animal, visto que é vital a vida humana pela necessidade de consumo de água potável e pela oferta de recursos hídricos para a produção rural e industrial (FENG et al., 2020).

O Glifosato foi desenvolvido pela empresa norte-americana chamada Monsanto no ano de 1974, tendo como nomenclatura N-fosfonometil glicina e a característica de ser um herbicida não seletivo vastamente utilizado pelo público amador em ambiente doméstico com fins paisagísticos especialmente nas áreas urbanas, como também nas atividades produtivas nos empreendimentos do setor agrícola principalmente nas áreas rurais. A inserção do referido agrotóxico nas matrizes ambientais possui maior significância percentual em ambiente rural com as culturas vegetais terrestres, essa premissa se justifica logicamente devido ao maior volume de utilização e a maior área de aplicação dessa substância química (BENTO et al., 2016; DUKE, 2018).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (APA) classifica seu nível de toxicidade na categoria III e no grupo D em relação a oncogenicidade devido ao nível baixo de toxicidade aguda, não havendo evidências cancerígenas em animais (APA, 2006)

Dentre os poluentes persistentes há destaque para duas categorias com marcante presença no modo de vida e no setor produtivo contemporâneo, são eles os agrotóxicos e os medicamentos do tipo antibióticos. Essas substâncias estão sendo identificadas em todo o mundo nos mananciais de abastecimento urbanos e rurais, causando desequilíbrios funcionais e constitutivos nos mais diversos tipos de espécies animais, vegetais e nos seres humanos. Neste cenário, pode-se elencar como importante representante dos agrotóxicos a substância denominada glifosato e como ícone dos antibióticos, o princípio ativo do grupo das tetraciclina, designado como oxitetraciclina (BEN et al., 2020; ZWART et al., 2020).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão que regulamenta as concentrações máximas dos agrotóxicos nas matrizes ambientais, com relação ao glifosato a normativa técnica reguladora da concentração máxima na matriz hídrica é a Resolução N° 357 de março de 2005. A referida RDC estabelece que os limites máximos de concentração de glifosato em águas doces de classes 1 e 2 sejam de $65 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ e nas de classe 3 sejam de $280 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Em 2015, a Organização Mundial da Saúde (OMS) refez estudos sobre diversos agrotóxicos, entre eles o glifosato, e o classificou como “provavelmente carcinogênico para os seres humanos”. A OMS realizou uma revisão da literatura científica sobre pesquisas que encontraram resíduos de glifosato no solo e na água com indicação de toxicidade para macro e microrganismos, efeitos sobre a composições microbianas e potenciais efeitos indiretos na saúde humana, animal e vegetal (BENBROOK, 2012).

Em seres humanos, a presença do Glifosato em seus organismos provocará desordens como o Transtorno do Déficit de Atenção com Hiperatividade (TDAH), autismo, mal de Alzheimer e Parkinson, doenças nos rins, diferentes formas de câncer, abortos, além de diferentes desordens a nível de tecidos dermatológicos e respiratórios (RICHMOND, 2018; GILLEZEAU et al., 2019).

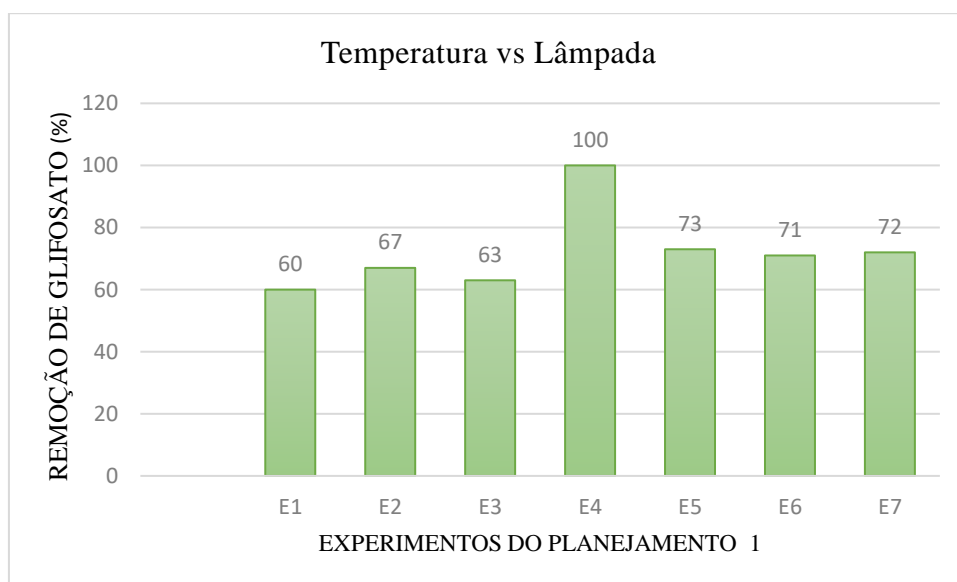
RESULTADOS E DISCUSSÃO

A sinopse dos resultados do plano 1 referentes aos experimentos de degradação do Glifosato estão na Tabela 3 e na Figura 1.

Tabela 3 - Resultados dos experimentos de Degradação do Glifosato

EXPERIMENTOS	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7
Remoção (%)	60	67	63	100	73	71	72
Temp. Final (°C)	26,2	26	50,3	50,1	37,9	37,9	38
Lâmpadas (W)	55	150	55	150	95	95	95
Tempo (h)	1	1	1	1	1	1	1
Gli final(mg/L)	0,20	0,17	0,19	0,00	0,14	0,15	0,14
Remanescente no sist	0,30	0,33	0,31	0,50	0,36	0,35	0,36

Figura 1- Percentual de Degradação do Glifosato



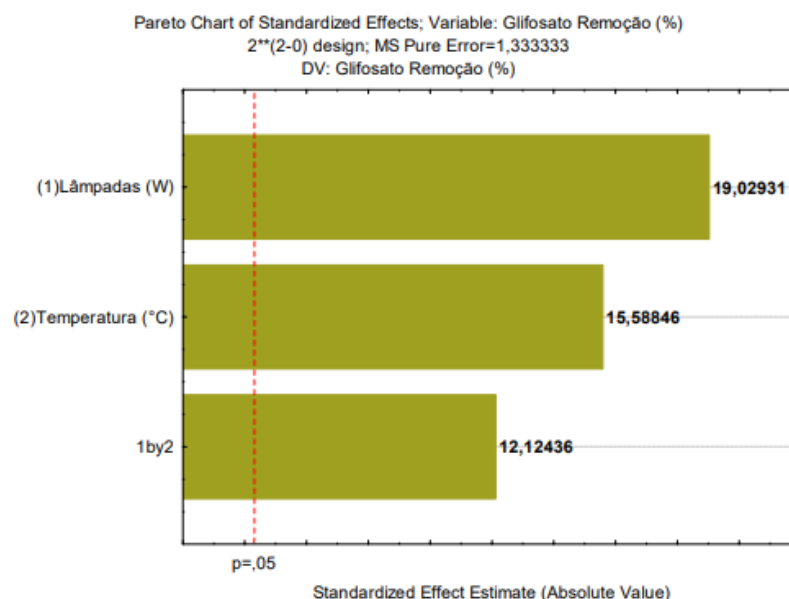
Todos os experimentos tiveram concentração inicial de $0,5 \text{ mg. L}^{-1}$ de Glifosato. A visualização dos dados na tabela 3 e figura 1 permite perceber que a maior degradação ocorreu nos experimentos 4 com percentuais de remoção de 100 %, representando concentração removida de Glifosato de $0,5 \text{ mg. L}^{-1}$. Já a menor remoção ocorreu no experimento 1 com valor percentual de 60 %, representando de concentração removida do agrotóxico ou uma concentração final de $0,30 \text{ mg. L}^{-1}$ que não foi degradada.

Executou-se a análise de variância (ANOVA) e obteve-se um coeficiente de determinação (R^2) de 0,9808 que demonstra a capacidade de explicação de 98,08% da variabilidade dos dados pelo modelo gerado, com nível de significância de 5%.

A influência das variáveis independentes na Degradação de Glifosato em meio aquoso pode ser visualizada na figura 2. Nela tem-se o gráfico de Pareto Todos os fatores e as suas combinações possuem significância no tratamento e o efeito padronizado positivo sugere que o aumento deles melhorará a eficiência de tratamento.

Percebe-se que todos os efeitos padronizados são positivos, permitindo a dedução de que os aumentos de temperatura e da potência das lâmpadas gerou aumentos na degradação do Glifosato.

Figura 2 - Gráfico de Pareto para os efeitos padronizados



A verificação dos dados estáticos no software Statistica 10 ofereceu uma sugestão de valores Críticos ou ideais que representam as condições ótimas das variáveis independentes. Testou-se na prática as condições sugeridas pelo programa para se constatar se mesmo com a necessidade de ajuste do modelo ocorreria uma eficiência de remoção alta. Assim, foram feitos três testes nos parâmetros ofertados pelo programa, logo foram descritos esses resultados na tabela 4 e na figura 3.

Tabela 4 – Valores críticos das condições das variáveis

Experimentos	T (°C)	Lâmpada (W)	Tempo (h)	Gli final (mg/L)
1	50	150	1	0
2	50	150	1	0
3	50	150	1	0

Nesses valores encontrados demonstrou que a maior eficiência do tratamento da água contaminada com glifosato comercial, se faz nos parâmetros de uma hora de experimentação,

com as lâmpadas UV no reator fotocatalítico ligadas a 150 W e a temperatura em torno dos 50°C, garante a remoção completa dos pesticidas. No estudo apresentou uma remoção de H₂O₂: Também permanece concentração em torno de 30 mg L⁻¹ que torna a água com característica de reuso.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A realização das experimentações no laboratório foi demonstrada por um planejamento fatorial do tipo DCC, permitiu perceber que o sistema H₂O₂/UV possui capacidade de remoção de Glifosato em tratamentos individualizados em meio aquoso.

As respostas obtidas nas execuções dos experimentos permitem concluir que as remoções ocorrem em condições de potência de lâmpadas e temperatura, pois a degradação completa do glifosato e desta forma garantindo que o tratamento seja eficaz para ser desenvolvido em zonas rurais e assim gerando uma água para reuso com tecnologia de baixo custo.

REFERÊNCIAS

AGOSTINI, L. P.; DETTOGNI, R. S.; REIS, R. S.; STUR, E.; SANTOS, E. V. W.; VENTORIM, D. P.; GARCIA, F. M.; CARDOSO, R. C.; GRACELI, J. B. & LOURO, I. D. **Effects of glyphosate exposure on human health: insights from epidemiological and in vitro studies.** *Science of the Total Environment.* 2018. Doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135808>

BENTO, C. P.; YANG, X.; GORT, G.; XUE, S.; VAN DAM, R.; ZOMER, P.; MOL, H. G.; RITSEMA, C. J. & GEISSEN, V. **Persistence of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in loess soil under different combinations of temperature, soil moisture and light/darkness.** *Science Total Environmental.* v. 572. p. 301–311. 2016

CLASEN, B.; MURUSSI, C. R.; FORGIARINI, F. R. & BAGGIOTTO, C. **Atividades agropecuárias e a contaminação da água e peixes com agrotóxicos.** Capítulo 2. p. 35-52. in: Manejo e conservação do solo e da água em pequenas propriedades rurais o sul do Brasil: Impacto das atividades agropecuárias na contaminação do solo e da água. Organizador Tales Tiecher. Frederico Westphalen. Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões. ISBN: 978-85-7796-202-0. p. 181. 2017.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). **Glifosato.** Ficha de informação toxicológica. Divisão de toxicologia humana e saúde ambiental. 2018. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wpcontent/uploads/sites/24/2018/07/Glifosato> Acesso em: 02 de maio de 2022

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Resolução N° 357 de 17 de março de 2005. Brasília, 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes**



ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Publicada no Diário Oficial da União N° 053 de 18 de março de 2005.

LA CECILIA, D.; TANG, F. H. M.; COLEMAN, N. V.; CONOLEY, C.; VERVOORT, R. W. & MAGGI, F. **Glyphosate dispersion, degradation, and aquifer contamination in vineyards and wheat fields in the Po Valley, Italy.** Water Research. v. 146. p. 37-54. 2018. Doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.008>

LOPES, A.; COLL, A.; LESCANO, M. & ZALAZAR, C. **Advanced oxidation of comercial herbicides misture: experimental design and phytotoxicity evaluation.** Environmental Science Pollution Research. v. 25. p. 21393-21402. 2018. DOI <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9041-2>

ZHAN, H.; FENG, Y.; FAN, X. & CHEN, S. **Recent advances in glyphosate biodegradation.** *Appied Microbiology and Biotechnology.* v. 102. p. 5033-5043. 2018. DOI <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9035-0>