

I-072 - REMOÇÃO DE FORMULAÇÃO COMERCIAL A BASE DE GLIFOSATO EM REATOR AERÓBIO DE LEITO FIXO

Renata Medici Frayne Cuba ⁽¹⁾

Bacharel em Química pelo Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP) - Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Docente da Escola de Engenharia Civil e Ambiental (EECA) da Universidade Federal de Goiás (UFG)

Débora Débora Cristina Aguiar Chaves Paiva

Graduada em Saneamento Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás. Mestre em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Universidade Federal de Goiás (UFG)

Túlio Salatiel Cintra

Graduado em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Universidade Federal de Goiás (UFG) e mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental pela Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Endereço⁽¹⁾: R. Avenida Universitária, Quadra 86, Lote Área, 1488 - Setor Leste Universitário, Goiânia - GO, 74605-220 - Brasil - Tel: (62) 32096541 - e-mail:renatafrayne@hotmail.com

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo investigar o desempenho de um reator aeróbio de leito fixo, com biomassa aderida no tratamento de águas contaminadas com formulação comercial à base glifosato. Como meio suporte foi utilizado argila expandida. O sistema operou em sistema de batelada com tempos de ciclo em função da concentração inicial de glifosato que foram: 5 mg L⁻¹, 10 mgL⁻¹ e 15 mgL⁻¹. Os ensaios realizados visaram analisar a capacidade e a cinética de biodegradação, porém, devido à capacidade de o glifosato em adsorver em diferentes superfícies também foi realizado ensaio de adsorção deste composto no meio suporte. Para as concentrações de 5mgL⁻¹ e 10 mgL⁻¹ a remoção foi de 77,4% e 85% , respectivamente para tempo de ciclo de 24 horas. Porém ao aumentar a concentração para 15 mgL⁻¹ foi preciso operar com tempo de ciclo de 48 horas para se obter 71% de eficiência de tratamento. Os valores de remoção de glifosato via degradação biológica foram maiores que os obtidos no ensaio de adsorção que foi de aproximadamente 0,0165 (mg g⁻¹) o que equivale `remoção média de 4,17 mgL⁻¹. Com relação à cinética de biodegradação para todas as concentrações estudadas o decaimento se ajustou ao modelo de pseudoprimeira ordem com residual, porém, verificou-se que o aumento na concentração inicial de glifosato ocasionou a diminuição nos valores das constantes cinéticas aparentes, revelando uma possível inibição do composto na velocidade de degradação.

PALAVRAS-CHAVE: Glifosato, biodegradação aeróbia, defensivo agrícola.

INTRODUÇÃO

O aumento da população tem impulsionado a demanda por maiores quantidades de alimentos que tem sido alcançada por meio do uso de insumos agrícolas, como por exemplo, os defensivos agrícolas cujo principal objetivo é minimizar as perdas no plantio, principalmente, àquelas ocasionadas por ervas daninhas. Entre os representantes desta classe de produtos, destaca-se o glifosato (n-(fosfonometil)glicina).

O glifosato é um herbicida organofosforado sintético, de amplo espectro, pós-emergente, sistêmico e não seletivo. Mundialmente, ele é um dos herbicidas mais amplamente utilizados contra ervas daninhas na agricultura, silvicultura, áreas urbanas e jardins domésticos (ZHAN et al, 2018).

Apesar de o glifosato apresentar forte interação com o solo é possível detectar sua presença em corpos d'água devido processos de transporte entre compartimentos ambientais, como a lixiviação e, principalmente, por escoamento superficial resultantes tanto de áreas agrícolas quanto urbanas (HANKE et al, 2010) e, embora o composto seja considerado mais seguro em comparação a outros herbicidas (ZHAN et al, 2018) estudos recentes tem alertado sobre os riscos ao ambiente ecológico e à saúde humana. (MUÑOZ, VELÁSQUEZ, BAUTISTA, 2015; BONIFÁCIO et al., 2016) com relação à presença de glifosato e suas formulações comerciais no ambiente.

Diante desta situação, diferentes técnicas de tratamento para degradação de glifosato em meio aquoso tem sido estudadas, sendo a maioria baseada em processos físico-químicos como adsorção (CHEN et al., 2016), membranas (SHEN, et al., 2014) e processos oxidativos (LAN et al., 2016), porém de acordo com as diretrizes européias essas técnicas de tratamento são geralmente caras (BAI; OGBOURNE, 2016) o que impulsiona pesquisadores a estudarem metodologias eficazes e mais econômicas de remediação ou remoção desse contaminante.

Nesse cenário é que as técnicas de biorremediação se destacam, pois além de eficazes apresentam menores custos econômicos e são consideradas mais seguras quando comparadas à maioria das outras formas físicas e químicas de remediação (ZHAN et al, 2018).

Diferentes estudos relataram o potencial dos microrganismos para uma biorremediação rápida e eficiente de ambientes poluídos com glifosato. No entanto, a maioria tem utilizado organismos isolados e purificados de outras matrizes ambientais assim como produtos puros (SHARIFI et al, 2015, ERMAKOVA et al, 2017) situação que não reflete o desempenho do processo *in situ* (ZHAN et al, 2018) principalmente, quanto do tratamento de formulações comerciais.

Desta forma, para avaliar o potencial de degradação biológica do glifosato além da otimização de parâmetros como pH, tipo de inoculação e concentração do composto (ZHAN et al, 2018) torna-se necessário o estudo com formulações comerciais visto que estas apresentam, além do glifosato, outras substâncias consideradas adjuvantes, como por exemplo, surfactantes que permitem e aumentam a toxicidade do herbicida. (MESNAGE et al, 2015).

Pelo exposto, o presente trabalho apresenta os resultados do tratamento biológico de formulação comercial à base de glifosato por meio de um reator aeróbio de leito fixo operado em sistema de batelada. São apresentados, além da eficiência de degradação para diferentes concentrações de glifosato o estudo cinético para cada condição.

MATERIAIS E MÉTODOS

Sistema experimental

O sistema utilizado no experimento foi composto por reator (1) confeccionado em acrílico medindo 50 cm de altura, 8 cm de diâmetro interno e relação altura/diâmetro (L/D) = 6,25 conforme esquema apresentado na Figura 1(a) e foto na Figura 1(b).

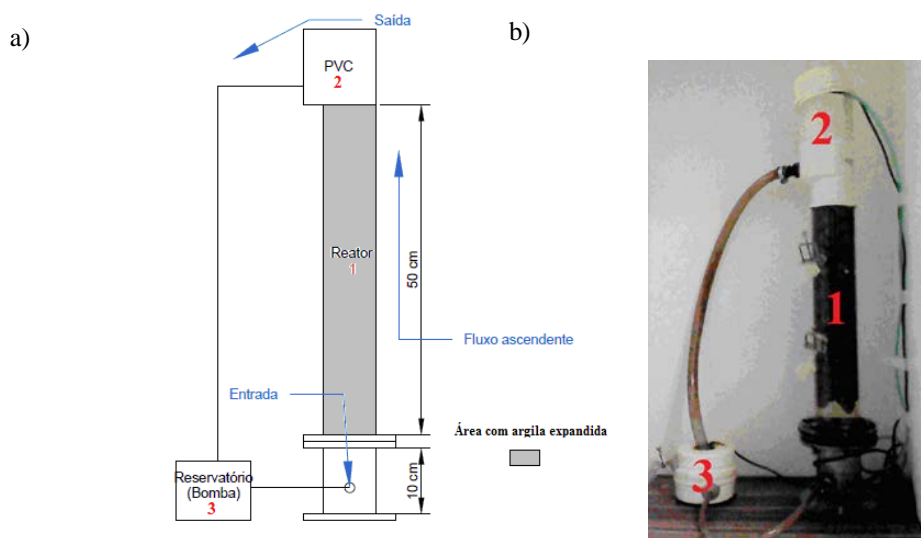


Figura 1: Esquema (1a) e foto (1b) do reator de leito fixo utilizado nos experimentos de degradação do glifosato

O substrato sintético foi inserido no sistema por meio de uma bomba submersível, com vazão de $180,00 \pm 0,34 \text{ L.h}^{-1}$, alocada em um reservatório externo (3) com capacidade volumétrica de 550 mL. A capacidade total do sistema (reator, reservatório e conexões) foi de 3150 mL, no entanto, com a adição do meio suporte, o volume útil reacional foi de 2300 mL. Na parte superior foi acoplada uma redução de PVC (2) com o intuito de diminuir a pressão interior e promover a separação de sólidos.

Na parte superior do reator foram inseridos um termostato da marca Roxin®, modelo HT-1900, para controle da temperatura mantida em $28 \pm 2^\circ\text{C}$ e uma pedra porosa conectada a um compressor de ar, modelo SC-7500, com vazão de 6 L.min^{-1} permitindo que a concentração de oxigênio dissolvido permanecesse com média de 7 mg.L^{-1} caracterizando processo aeróbio. Todo o sistema foi mantido em uma câmara construída em madeira de forma a evitar variações bruscas de temperatura assim como incidência de luz no reator.

Como meio suporte foram utilizados 580 g de argila expandida da marca Cinexpan. O material (tipo 2215) tinha características leve e arredondado, granulometria de 15 a 22 mm e densidade aparente de $500 \text{ Kg.m}^{-3} \pm 10\%$ (dados do fabricante).

Para inoculação do sistema foi utilizado 1 L de lodo obtido em um sistema de lodos ativados com valor de Sólidos Totais Voláteis de 3.966 mg.L^{-1} . A inoculação se deu segundo metodologia proposta por Zaiat, Cabral e Foresti (1994) que consiste em deixar o meio suporte submerso no lodo para que em contato com a biomassa ocorra aderência física. O tempo de contato utilizado foi de 3 h.

Ensaios de biodegradação do glifosato (formulação comercial)

O sistema de tratamento biológico foi operado por um período de 50 dias nos quais foram testadas três concentrações de glifosato sendo elas: 5 mg.L^{-1} , 10 mg.L^{-1} e 15 mg.L^{-1} obtidas por meio do produto comercial Roundup® Original DI, constituído por sal de Di-amônio de N-(fosfonometil)glicina (44,5% (m/v), equivalente à 37,0% (m/v) do ácido N-(fosfonometil) glicina) e outros ingredientes (75,1% (m/v)) não declarados pela empresa.

A água utilizada para preparar o afluente do reator foi água bruta do manancial João Leite, trecho localizado no município de Goiânia/GO, cujas características físico-químicas eram: alcalinidade $50 \text{ mg.L}^{-1} \pm 10 \text{ mg.L}^{-1}$, fósforo $0,04 \text{ mg.L}^{-1} \pm 0,02 \text{ mg.L}^{-1}$, nitrato e nitrogênio amoniacal- não detectados, $\text{DBO}_{5,20}$ $3,5 \text{ mg.L}^{-1} \pm 1,2 \text{ mg.L}^{-1}$, turbidez $12 \text{ NTU} \pm 3,2 \text{ NTU}$ e pH $7,2 \pm 0,45$. Devido aos baixos valores de nutrientes na água utilizada para o preparo do substrato foram adicionados NH_4Cl e K_2HPO_4 na relação nitrogênio/glifosato e fósforo/glifosato de 1,35 e 6,8 respectivamente.

O tempo de ciclo adotado foi de 24h para as concentrações de 5 mg.L^{-1} e 10 mg.L^{-1} e 48 h para a concentração de 15 mg.L^{-1} . Esse período foi definido em função do tempo necessário para que o tratamento atingisse equilíbrio dinâmico aparente detectado por meio do monitoramento da concentração de glifosato realizado no afluente e efluente.

Os dados cinéticos de biodegradação foram obtidos por meio de perfis temporais do decaimento da concentração de glifosato após o sistema atingir o equilíbrio dinâmico aparente. O modelo cinético utilizado foi o de decaimento exponencial de primeira ordem com residual (MENDONÇA, 2002) apresentado na equação 1.

$$C_t = C_r + (C_0 - C_r)e^{-kt} \quad \text{equação (1)}$$

onde C_r – concentração residual do substrato (mg.L^{-1}), C_0 – concentração inicial do substrato (mg.L^{-1}), k – constante cinética aparente de primeira ordem (h^{-1}) e t – tempo (h). Os ajustes foram feitos utilizando software Origin® e o critério de avaliação foi o coeficiente de correlação (R^2). As análises de glifosato foram realizadas conforme método proposto por Bhaskara e Nagaraja (2006).

Ensaios de adsorção do glifosato (formulação comercial) no meio suporte

Para descartar a interferência da adsorção do glifosato no meio suporte dos resultados de biodegradação foi realizado ensaio da capacidade adsorptiva do glifosato no meio suporte por meio da determinação da curva de

exaustão sob as mesmas condições de operação do reator sendo: 580 g de argila expandida, 12 horas de operação e solução com 10 mgL⁻¹ de glifosato.

O perfil cinético foi realizado coletando-se amostras a cada 15 minutos na primeira hora e a cada 1 hora no período restante. Com os dados da concentração de glifosato foi calculada a massa de glifosato adsorvida por massa de argila (mg.g⁻¹) por meio da equação 2 e os resultados ajustados a modelos cinéticos de adsorção de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, conforme equações 3 e 4, respectivamente.

$$MGA = \frac{((C_i - C_t)) \cdot V}{m}$$

equação (2)

sendo MGA – massa de glifosato adsorvida por massa de argila (mg.g⁻¹), C_i – concentração inicial de glifosato (mg.L⁻¹), C_t – concentração de glifosato no tempo t (mg.L⁻¹), V – volume da solução (L) e m – massa de argila (g).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$$

equação (3)

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t}$$

equação (4)

onde q_t é a quantidade de soluto adsorvida por grama de adsorvente (mg g⁻¹) no tempo t (min) e k₁ e k₂ são as constantes de adsorção de pseudoprimeira ordem (min⁻¹) e pseudosegunda ordem (g mg⁻¹ min⁻¹), respectivamente.

Os ajustes foram feitos utilizando o software Origin® e utilizou-se os valores de coeficientes de correlação (R²), o teste de qui-quadrado reduzido (x²_{red}) e a diferença entre os valores de q_e (mgg⁻¹) observados experimentalmente e os valores preditos pelo modelo (VITHANAGE, 2016) para avaliação da qualidade dos ajustes. Com os resultados foi avaliado se a remoção do glifosato foi em função de processos adsorptivos ou biológicos.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Adsorção do glifosato na argila expandida

Na Figura 2 são apresentados os ajustes cinéticos obtidos para o ensaio de adsorção do glifosato na argila expandida nas condições dos ensaios de biodegradação.

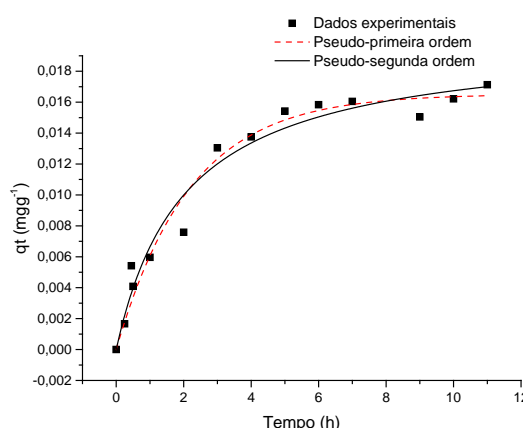


Figura 2: Ajustes cinéticos para adsorção do glifosato na argila

Como pode ser observado os resultados obtidos para a adsorção do glifosato na argila expandida apresentaram adequados ajustes a ambos os modelos cinéticos, de pseudoprimeira ordem e de pseudosegunda ordem. Porém, ao observar os dados da Tabela 1 e considerar os critérios utilizados para definir a adequação do ajuste,

R^2 , X^2_{red} e a diferença entre q_e e q_{em} , pode-se inferir que o modelo de pseudoprimeira ordem foi o que melhor se ajustou, com q_e de 0,01652 (mg g^{-1}).

Tabela 1: Parâmetros cinéticos para adsorção do glifosato na argila expandida

Parâmetros cinéticos	Pseudoprimeira ordem	Pseudosegunda ordem
$q_{e,m}$ (mg g^{-1})	0,01652	0,02014
q_e (mg g^{-1})	0,01655	0,01655
k	0,45753 ⁽¹⁾	24,42862 ⁽²⁾
R^2	0,9676	0,9659
X^2_{red}	1,20162 ⁻⁶	1,26262 ⁻⁶

⁽¹⁾ $k_1 = \text{h}^{-1}$; ⁽²⁾ $k_2 = \text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$

Neste caso, a quantidade de glifosato adsorvida em 580 g de argila no período de 12 horas seria de aproximadamente 9,5816 mg o que equivale a uma concentração média de 4,17 mg L^{-1} . No entanto, o elevado valor de R^2 para o ajuste ao modelo de pseudosegunda ordem indica que a quimiossorção pode ser a etapa que controla o processo (VITHANAGE *et al*, 2016), indicando uma forte ligação entre a argila e o glifosato.

Ensaio de Biodegradação

Com relação à remoção biológica do glifosato, na Figura 3 são apresentados os resultados das concentrações de glifosatos obtidos durante a operação do reator com concentração de 5 mg.L^{-1} , 10 mg.L^{-1} e 15 mg.L^{-1} do herbicida.

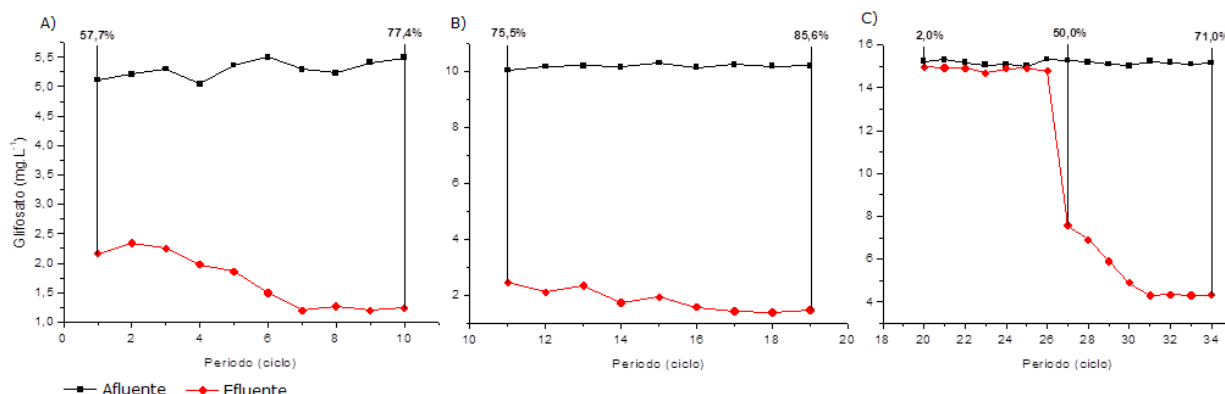


Figura 3: Monitoramento da concentração de glifosato para as concentrações de 5 mg.L^{-1} (A), 10 mg.L^{-1} (B) e 15 mg.L^{-1} (C) do herbicida.

Observa-se na Figura 3A que no primeiro ciclo de operação a eficiência houve uma remoção de aproximadamente 3 mg L^{-1} de glifosato do meio líquido o que equivale à remoção de 57,7%. Porém, como nessa situação a argila ainda não tinha sido submetida ao glifosato, acredita-se que essa remoção esteja associada ao processo de adsorção do glifosato, que nos ensaios revelaram que a mesma apresenta capacidade para remover até 4,17 mg.L^{-1} no período do ensaio (12 horas). Porém, nos ciclos seguintes pode-se verificar aumento na remoção que alcançou valor médio de 77,4%. Neste caso, considerando o equilíbrio de adsorção, pode-se inferir que o processo biológico foi o responsável pela remoção com adaptação dos organismos à degradação do glifosato em tempo médio de 7 dias. A combinação de processos químicos e biológicos aumenta ainda mais a eficiência de remoção de substâncias e compostos mais complexos (MARONEZE *et al.*, 2014).

Ao aumentar a concentração para 10 mg.L^{-1} (Figura 3B) no primeiro ciclo de operação a eficiência caiu para 75,5% ou seja, 1,9% do ciclo de 5 mg.L^{-1} , demonstrando que o aumento da concentração não afetou de forma significativa a eficiência do sistema que, após alcançar um novo equilíbrio obteve 85,6% de remoção.

Os resultados obtidos permitem verificar que com o tempo de ciclo equivalente a 24 horas, para as concentrações de 5 mg.L^{-1} e 10 mg.L^{-1} de glifosato, foi possível alcançar remoção superior à obtida por Castro Jr., Peralba e Ayub (2007) que foi de 41% com 5 dias de operação utilizando biorreator aeróbio. No entanto, a

concentração inicial utilizada pelos autores foi de 50 mg.L⁻¹ levando a considerar que quanto maior a concentração inicial, maior o tempo de ciclo necessário para degradar a substância.

Essa hipótese foi corroborada quando se aumentou a concentração para 15 mg.L⁻¹ de glifosato. Verifica-se na Figura 3C que com o tempo de ciclo de 24 horas a eficiência manteve-se em 2 % de remoção, porém, a partir 26º ciclo de operação quando o tempo de ciclo foi aumentado para 48 horas a eficiência passou a ser de aproximadamente 50 % alcançando 71% no equilíbrio dinâmico aparente.

Esse tempo de ciclo é menor que a média de 5 dias para degradar 41% de glifosato obtidos por Castro Jr, Peralba e Ayub (2007) em biorreatores aeróbios com concentração inicial de glifosato de 50mgL⁻¹ e Wang et al (2016) que levaram 40 dias para mineralizar cerca de 50% de ¹³C₃-glifosato com concentração inicial de 3 mg.L⁻¹ (equivalente a 50 mg.L⁻¹ de glifosato).

Com relação à cinética de biodegradação, os resultados encontram-se apresentados na Figura 4.

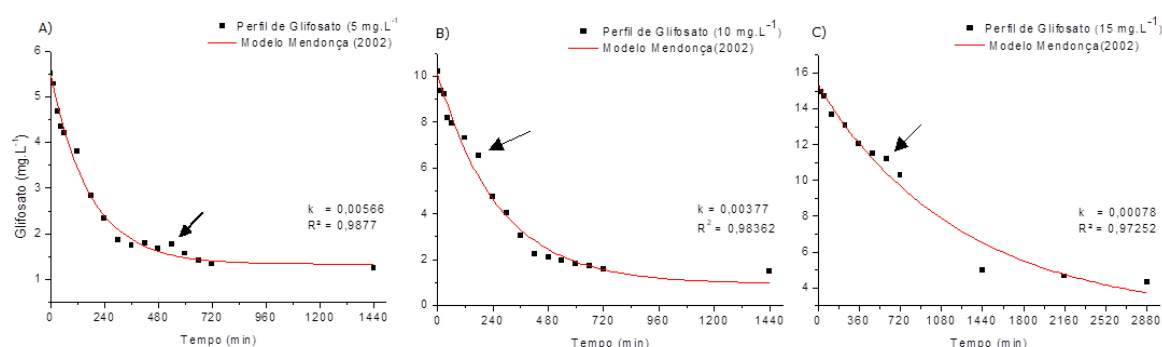


Figura 4: Perfis temporais e ajustes cinéticos para a biodegradação do glifosato para as concentrações de 5 mg.L⁻¹ (A), 10 mg.L⁻¹ (B) e 15 mg.L⁻¹ (C) do herbicida.

Conforme observado na Figura 3 em todas as concentrações estudadas o decaimento cinético se ajustou ao modelo de Mendonça (2002) com R² superiores a 0,97. Para as concentrações de 5 mgL⁻¹ e 10 mgL⁻¹ observa-se degradação do glifosato de aproximadamente 64% e 72% nos primeiros 360 minutos de tratamento. Já ao aumentar a concentração para 15 mgL⁻¹ o tempo médio para remover cerca de 67% de glifosato foi de 1440 minutos.

O efeito do aumento da concentração do glifosato na cinética de degradação fica mais evidente ao se analisar os valores das constantes cinéticas aparentes, $k = 0,00566 \text{ min}^{-1}$ (5 mgL⁻¹); $k = 0,00377 \text{ min}^{-1}$ (10 mgL⁻¹); e $k = 0,00078 \text{ min}^{-1}$ (15 mgL⁻¹). A diminuição significativa no valor de k quando aumentou-se a concentração inicial de glifosato para 15 mgL⁻¹ pode ser devido a uma possível inibição do composto ou de seus subprodutos no processo.

De acordo com Zhan et al. (2018), as principais rotas de degradação biológica do glifosato são: a rota da sarcosina que produz sarcosina, glicina e fósforo; e a rota do AMPA, caracterizada pela formação e acúmulo do ácido aminometilfosfônico (AMPA) que apresenta degradação mais lenta. Desta forma, tendo como base a degradação via AMPA o aumento na concentração de glifosato levaria a maiores concentrações de AMPA no meio, logo menores taxas de degradação.

CONCLUSÕES

Com o presente trabalho foi possível concluir que o processo aeróbio em reator de leito fixo pode ser utilizado para remoção do glifosato com eficiências de degradação superior a 70% para concentrações de 5mgL⁻¹, 10 mgL⁻¹ e 15 mgL⁻¹. Também verificou-se que a degradação segue modelo de pseudoprimeira ordem com a presença de residual no final de cada ciclo. As maiores concentrações de glifosato não afetaram o processo de remoção com relação à sua eficiência, porém o mesmo não se pode dizer com relação à cinética de biodegradação que apresentou valores decrescentes de constantes cinéticas aparentes para reações de pseudoprimeira ordem com o aumento da concentração de glifosato para 15 mgL⁻¹.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAI, S., OGBOURNE, S., *Glyphosate: environmental contamination, toxicity and potential risks thuman health via food contamination. Environ. Sci. Pollut. Res.* v. 23, p.18988–19001. 2016. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7425-3>
2. BHASKARA, B. L., NAGARAJA, P. *Direct sensitive spectrophotometric determination of glyphosate by using ninhydrin as a chromogenic reagent in formulations and environmental water samples. Helvetica Chimica Acta*, v. 89, n. 11, p. 2686-2693, 2006.
3. CASTRO JR, J. V., PERALBA, M.C.R., AYUB, M. A.Z. *Biodegradation of the herbicide glyphosate by filamentous fungi in platform shaker and batch bioreactor. Journal of Environmental Science and Health Part B*, vol. 42, p.883–886, 2007.
4. CHEN, F.; ZHOU C.; LI, G.; PENG, F. *Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301Arabian. Journal of Chemistry*, v. 9, p. S1665-S1669, 2016
5. ERMAKOVA I.T., SHUSHKOVA T.V., SVIRIDOV A.V., ZELENKOVA N.F., VINOKUROVA N.G., BASKUNOV B.P., LEONTIEVSKY A.A. *Organophosphonates utilization by soil strains of Ochrobactrum anthropi and Achromobacter sp. Arch Microbiol* 199(5), p.665–675, 2017.
6. HANKE, I. ; WITTMER, I. ; BISCHOFBERGER, S. ; STAMM, C. ; SINGER, H. *Relevance of urban glyphosate use for surface water quality Chemosphere*, v.81, n.3, p.422-429, 2010.
7. LAN, H., HE,W., WANG, A., LIU, R., LIU, H., QU, J., HUANG, C.P. *An activated carbon fiber cathode for the degradation of glyphosate in aqueous solutions by the Electro-Fenton mode: Optimal operational conditions and the deposition of iron on cathode on electrode reusability. Water Research*, v. 105, 2016, p. 575-578, 2010.
8. MESNAGE, R., DEFARGE, N., SPIROUX DE VENDÔMOIS, J., SÉRALINI, G.E. *Potential toxic effects of glyphosate and its commercial formulations belowregulatory limits Food and Chemical Toxicology*, v.84, p.133-153, 2015.
9. MENDONÇA, L.C. Microbiologia e cinética de sistemas de lodos ativados como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido. Tese Doutorado. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos. São Carlos – SP. 219p., 2002.
10. MUÑOZ, L.M.H., VELÁSQUEZ, T.M.T, BAUTISTA, M. H. B. *Evaluación de la toxicidad de dos agroquímicos, Roundup® activo y Cosmo-flux®411f, en renacuajos de anuros colombianos. Acta Biológica Colombiana*. v. 2, p. 153-161, 2015.
11. SHARIFI, Y., POURBABAEI, A. A., JAVADI,A., ABDOLMOHAMMADI, M. H., SAFFARI, M., MOROVVATI, A. *Biodegradation of glyphosate herbicide by Salinicoccus spp isolated from Qom Hoze-soltan lake, Iran Environmental Health Engineering and Management*, v.2, n.1, p.31-36, 2015.
12. SHEN, J., HUANG, J., RUAN, H., WANG, J., VAN DER BRUGGEN, B. *Techno-economic analysis of resource recovery of glyphosate liquor by membrane technology. Desalination*, v. 342, 2014, p. 118-125, 2014.
13. VITHANAGE, M., MAYAKADUWA, S.S., HERATH, I., OK, Y.S., MOHAN, D.,. *Kinetics, thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using biochars from tea waste and rice husks. Chemosphere* v. 150, p. 781–789, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.002>
14. WANG, Y.; YU, Y.; LI, H.; SHEN, C.; *Comparison study of phosphorus adsorption on different wast solids: fly ash, red mud and ferric-alum water treatment residues. Journal of Environmental Sciences*, v.50, p.79-86, 2016.
15. ZAIAT, M., VIEIRA, L G. T., FOREST, E. *Intrinsic kinetic parameters of substrate utilization by immobilized anaerobic sludge. Biotechnology and Bioengineering*. p.220-225, 1997
16. ZHAN, HUI, FENG, YANMEI, FAN, XINGHUI, CHEN, S. *Recent advances in glyphosate biodegradation Applied Microbiology and Biotechnology.*, v. 102, n. 12, p. 5033–5043, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9035-0> 2018.