

I-176 - BIORREMEDIAÇÃO DE ÁGUA CONTAMINADA COM FORMULAÇÃO COMERCIAL À BASE DE GLIFOSATO UTILIZANDO ETANOL COMO CO-SUBSTRATO

Renata Medici Frayne Cuba ⁽¹⁾

Química pela Universidade de São Paulo (USP); Doutora em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP); Docente da Universidade Federal de Goiás (UFG), no curso de Engenharia Ambiental e Sanitária e no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária (PPGEAS).

Túlio Salatiel Cintra

Engenheiro Ambiental e Sanitarista pela Universidade Federal de Goiás (UFG) e Mestrando no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos da Universidade Federal do Paraná.

Débora Cristina Chaves Paiva

Tecnóloga em Saneamento Ambiental pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Especialista em Planejamento e Gestão Ambiental pela Universidade Federal de Goiás e Mestranda em Engenharia Ambiental e Sanitária pela Universidade Federal de Goiás (UFG).

Francisco Javier C. Terán

Engenheiro Civil pela Escola Politécnica (USP); Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da Universidade de São Paulo (USP); Docente da Universidade Federal de Goiás (UFG), no curso de Engenharia Ambiental e Sanitária e no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental e Sanitária (PPGEAS).

Endereço⁽¹⁾: Av. Universitária, no.1488. Setor Universitário. CEP 74605-220 Goiânia - Goiás – Brasil. Tel: +55 (62) 32096541- e-mail: renatafrayne@hotmail.com

RESUMO

Entre os diversos agrotóxicos de uso autorizado, o herbicida N-(fosfonometil)glicina, popularmente conhecido como glifosato se destaca quanto à quantidade comercializada sob a marca de diferentes formulações comerciais. Apesar de o produto já ter sido considerado de baixa toxicidade diferentes órgãos ambientais e de saúde tem revisto essa posição devido, principalmente, à comprovação de efeitos negativos à saúde e ao ambiente, principalmente, no aquático que recebe seus resíduos por meio da lixiviação e arraste superficial. Nesse sentido, estudos que foquem o tratamento de águas contaminadas por formulações de glifosato são de interesse tanto na área da engenharia quanto na de saúde pública e ambiental. Sendo assim, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a degradação biológica aeróbia em meio líquido de uma formulação comercial à base de glifosato. Para tal foi utilizado um reator operado em sistema de bateladas sequenciais com tempos de ciclo de 24 horas e biomassa em suspensão. O substrato era composto por água natural do ribeirão João Leite, Goiânia, Goiás, acrescida de glifosato (formulação comercial) e nutrientes. Foram testadas 4 condições nutricionais, sendo elas: 1) somente glifosato (10mgL^{-1}) e outras três contendo glifosato e etanol, nas respectivas proporções, respectivamente: 2) $10\text{mgL}^{-1}+0,1\text{mLL}^{-1}$; 3) $10\text{mgL}^{-1}+0,35\text{mLL}^{-1}$; 4) $15\text{mgL}^{-1}+0,35\text{mLL}^{-1}$. Foi possível observar que a presença do co-substrato aumentou a eficiência de degradação de 18,46% (ausência de etanol) para 78,17% ($0,1\text{mLL}^{-1}$ de etanol de etanol + 10mgL^{-1} glifosato), porém, o aumento na concentração de etanol de $0,1\text{mLL}^{-1}$ para $0,35\text{mLL}^{-1}$ não aumentou significativamente a eficiência global de remoção, mas sim na cinética da mesma, o que foi constatado devido aos valores das constantes cinéticas aparentes que foram de $0,00385\text{ min}^{-1}$ e $0,01746\text{ min}^{-1}$. Esse comportamento foi associado à possível competição entre o glifosato e o etanol pelos organismos. Outro efeito observado foi que o aumento da concentração de glifosato não afetou a eficiência de remoção de forma significativa, porém, diminuiu a velocidade de remoção do mesmo.

PALAVRAS-CHAVE: Glifosato, biorremediação, tratamento aeróbio.

INTRODUÇÃO

O crescimento populacional vem alcançando, nos últimos anos números expressivos, com projeção da ordem de 9,6 bilhões de habitantes para 2050 (ONUBR, 2013). Nesse contexto, a necessidade em se produzir alimentos em larga escala reflete diretamente na produção e utilização de insumos agrícolas, entre eles os agrotóxicos.

No Brasil um dos compostos mais utilizados é o herbicida glifosato com um total comercializado no ano de 2012 de 186.483,39 toneladas (IBAMA, 2013), porém, seus efeitos no ambiente têm gerado controvérsias na área científica. Enquanto trabalhos como o realizado por Williams, Kroes e Munro (2000) concluem, após ampla revisão da literatura, que o glifosato não apresenta riscos potenciais à saúde humana e ambiente, outros autores têm demonstrado seus efeitos adversos. (MONROY et al, 2005, ÇAVUŞOĞLU et al, 2011; ALVAREZ et al, 2012, HENAO; TRIANA; BAUTISTA, 2015, BONIFÁCIO et al, 2016)

Desta forma a legislação brasileira limita a concentração desse composto nos recursos hídricos em $65\mu\text{g.L}^{-1}$ para classes 1 e 2 e $280\mu\text{g.L}^{-1}$ para classe 3 (BRASIL, 2005), no entanto, durante o processo de produção do glifosato os efluentes gerados podem apresentar concentrações da ordem de 20g.L^{-1} do seu sal. (MONNIG et al, 1980; XIE; LIU; XU, 2010) motivo pelo qual efluentes não tratados ou tratados de forma inadequada se lançados no ambiente podem contribuir para concentrações superiores àquelas permitidas pela legislação .

Quando esses eventos ocorrem é necessário então reparar os danos ambientais com rapidez de modo adequado e integral, com a compatibilização de técnicas eficientes e economicamente viáveis (CARNEIRO; GARIGLIO, 2010).

É nesse cenário que as técnicas de biorremediação têm sido aplicadas com sucesso para descontaminação de solo, águas subterrâneas e superficiais assim como recuperação de ecossistemas (PRASAD, 2011), pois, além de apresentarem menores custos econômicos podem resultar em menos danos para o ambiente contaminado do que a maioria das outras formas físicas e químicas de remediação (YANG et al, 2009)

De acordo Yakubu (2007), o termo biorremediação é um processo biotecnológico no qual se utiliza o metabolismo de microrganismos para a degradação de poluentes resultando na redução da sua concentração a níveis aceitáveis, transformando-os em compostos menos tóxicos.

Com relação à biodegradação do glifosato a literatura apresenta diferentes estudos, porém, de forma geral os mesmos se restringem a processos empregados em solo (SHUSHKOVA; ERMAKOVA; LEONTIEVSKY, 2010, ANDRIGHETTI et al, 2014, YU et al, 2015) e sob condições específicas, como tratamento com culturas de bactérias isoladas e enriquecidas a partir de solos contaminados (SHUSHKOVA et al, 2009; ERMAKOVA et al, 2010, SHUSHKOVA et al, 2011).

No meio aquoso os estudos da degradação do glifosato são direcionados, principalmente, aos processos físico-químicos, como adsorção (KHENIFI, 2010; ZHOU; LI; JIANG, 2014, CHEN et al, 2016; RIVOIRA et al, 2016), membranas (SHEN, et al, 2014) e processos oxidativos (MANASERO et al, 2010, CHEN; HU; WANG, 2012, JUNGES et al, 2013; SOUZA, et al, 2013, LAN et al, 2016) e poucos para processos biológicos (HALLAS; ADAMS; HEITKAMP, 1992, KOLAWOLE; AKINSOJI, 2011). No entanto cabe ressaltar que as pesquisas realizadas foram feitas sob condições específicas como utilização de bactérias isoladas e adaptadas ou substratos preparados a partir de produtos puros.

De acordo com Obojska et al (1999), Ternan et al (1998) e Wang et al (2016), a biodegradação de compostos orgânicos fosforados, como o glifosato, ocorre ou como fonte de fósforo em ambientes onde esse composto é limitado ou por co-metabolismo.

De forma simplificada pode-se definir a biorremediação co-metabólica como aquela cuja degradação do poluente de interesse ocorre pela ação de enzimas produzidas por microrganismos durante a metabolização de um substrato primário facilmente degradável. (GARNIER et al., 2000).

Na literatura é possível verificar a aplicação do co-metabolismo para diferentes compostos, como por exemplo, fármacos (SATHYAMOORTHY; CHANDRAN; RAMSBURG, 2013), compostos fenólicos (TOBAJAS et al,

2010, AKTAŞ, 2012, WANG et al, 2015) e outros contaminantes orgânicos considerados de difícil degradação. (FRASCARI et al, 2010, TRAN et al, 2013. WANG; CHU, 2017)

Desta forma, levando-se em consideração que em águas superficiais raramente se evidencia a deficiência de fósforo e compostos orgânicos de fácil degradação acredita-se que a biorremediação do glifosato realizada mediante co-metabolismo possa ser o mecanismo mais predominante, motivo pelo qual, o presente trabalho avaliou a degradação do glifosato via processo aeróbio em um reator com biomassa imobilizada utilizando etanol como co-substrato no processo.

MATERIAL E MÉTODOS

Para o desenvolvimento da pesquisa foi utilizado um reator de vidro, com capacidade volumétrica de 1,0L operado em regime de batelada sequencial (RSB) e crescimento suspenso de biomassa. Foram mantidos ciclos de 24 horas sendo estes divididos em 5 minutos para a alimentação, 15 minutos para o descarte e 23h40minutos para o tratamento aeróbio.

O fornecimento de oxigênio foi realizado por meio de injeção de ar atmosférico utilizando um compressor de ar modelo SC-7500 com vazão de 6 Lmin⁻¹ e uma pedra porosa. Como inóculo do reator foi utilizado lodo do decantador secundário do sistema de lodos ativados, de uma indústria farmacêutica, utilizado para o tratamento de seus efluentes. A biomassa foi mantida em suspensão utilizando um agitador magnético e à temperatura média de 26°C ± 2°C.

O sistema foi operado por um período de 120 dias e 4 condições nutricionais distintas, conforme apresentado no Quadro 1 .

Quadro 1: Condições nutricionais utilizadas nos ensaios.

REAGENTE	ETAPA 1	ETAPA 2	ETAPA 3	ETAPA 4
	CONCENTRAÇÃO mgL⁻¹			
Glifosato	10	10	10	15
Nitrogênio (N-NH₄⁺)	2	2	2	3
Fósforo (P-PO₄³⁻)	1,0	1,0	1,0	1,0
Etanol	-	0,1mLL ⁻¹	0,35mLL ⁻¹	0,35 mLL ⁻¹

A água utilizada para preparar o afluente do reator foi água bruta do manancial João Leite coletada na Estação de Tratamento de Água (ETA) Jaime Câmara da SANEAGO localizada no município de Goiânia/GO cujas características físico-químicas durante o período de ensaio foram: alcalinidade 50mg.L⁻¹ ± 10 mgL⁻¹, fósforo 0,04 mg.L⁻¹ 0,02 ±mgL⁻¹, nitrato - não detectado, DBO_{5,20} 3,48mgL⁻¹ ± 1,23 mgL⁻¹, turbidez 12 NTU ± 3,2NTU e pH 7,23 ± 0,45. Também foram adicionados à água sais de nitrogênio e fósforo e, em uma segunda condição, etanol como co-substrato.

A fonte de glifosato foi o produto comercial à base de sal de Di-amônio de Glifosato 445g/L (370g/L equivalente de ácido) e as fontes de fósforo e nitrogênio foram fosfato de potássio dibásico anidro (K₂HPO₄) e cloreto de amônia (NH₄Cl), respectivamente.

As concentrações de glifosato utilizadas foram estabelecidas de forma a não obter inibição dos organismos pelo composto. As concentrações de fósforo e nitrogênio, foram adotadas baseadas na DQO proporcional a de 1mg.L⁻¹ da formulação comercial de glifosato utilizada e de forma a não serem fatores limitantes no processo.

O etanol foi utilizado como co-substrato pois, de acordo com Macedo et al (2015) foi o composto que apresentou os melhores resultados como co-substrato na degradação de compostos surfactantes.

As análises glifosato foram realizadas segundo método proposto por Bhaskara e Nagaraja (2006). A análise da eficiência de remoção de glifosato foi feita por meio da equação 1.

$$E = \frac{(C_0 - C_r)}{C_0} * 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde E: eficiência de remoção (%); C_0 : concentração inicial de glifosato (mg.L^{-1}); C_r : concentração final de glifosato no final do ciclo (mg.L^{-1}).

Para análise cinética foram realizados perfis temporais do decaimento da concentração de glifosato. Os perfis foram realizados depois de constato o equilíbrio dinâmico aparente no sistema. Os dados obtidos foram ajustados, utilizando-se o software Origin® versão 9.0, ao modelo de decaimento exponencial de primeira ordem com residual utilizada por Mendonça (2002) e apresentado na equação 2

$$C_t = C_r + (C_0 - C_r)e^{-kt} \quad \text{Equação (2)}$$

Onde C_r : concentração residual de substrato (mg/L); C_0 : concentração inicial de substrato (mg/L); k: constante cinética aparente de primeira ordem (min^{-1}); t: tempo (min).

Para avaliar a qualidade dos ajustes cinéticos foram utilizados como critérios os valores dos coeficientes de correlação e o teste de qui-quadrado reduzido (χ^2_{red}) com intervalo de confiança P=90% segundo Vuolo (1996).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 são apresentados os resultados de remoção de glifosato acumulado em função do tempo de ciclo para as condições estudadas.

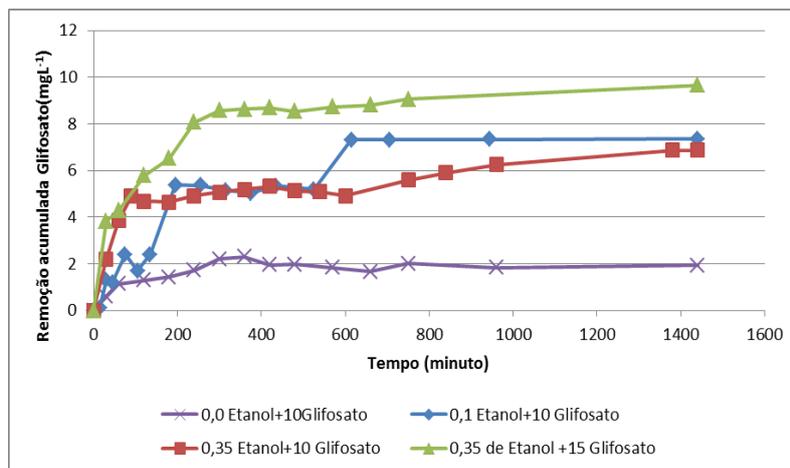


Figura 1: Remoção acumulada de glifosato em função do tempo de ciclo para as condições estudadas

Como pode ser observado na Figura 1 a presença do etanol como co-substrato teve influência significativa na remoção do glifosato que aumentou de $1,89 \text{ mgL}^{-1} \pm 0,11 \text{ mgL}^{-1}$ (sem etanol + 10 mgL^{-1} de glifosato) para $7,33 \text{ mgL}^{-1} \pm 0,013 \text{ mgL}^{-1}$ ($0,1 \text{ mL}^{-1}$ de etanol + 10 mgL^{-1} glifosato) o que equivale a um aumento na remoção de 18,5% para 78,2%.

Esse comportamento poderia ser explicado se levado em consideração que a adição de uma fonte de carbono de fácil degradação pode aumentar a biodegradação de compostos orgânicos mais persistentes, dependendo do substrato assim como das espécies microbiológicas envolvidas. (MACEDO et al, 2015, ZHANG; LO, 2015)

No entanto, pode-se verificar que o aumento de etanol de $0,1 \text{ mL}^{-1}$ para $0,35 \text{ mL}^{-1}$, para uma concentração inicial de glifosato de 10 mgL^{-1} não alterou, significativamente, a remoção de glifosato, que alcançou valor médio de $6,66 \text{ mgL}^{-1} \pm 0,30 \text{ mgL}^{-1}$, esse valor representa, inclusive, uma diminuição na remoção. Essa situação,

também foi verificada por Zhang e Lo (2015) que ao aumentarem a concentração de metanol como co-substrato para degradação de compostos derivados de petróleo desfavoreceram a porcentagem de remoção destes.

Neste caso, cabe ressaltar que, apesar de o etanol poder estimular a biomassa assim como aumentar sua biodiversidade (MACEDO, 2015), ele será usado utilizado como fonte de carbono principal, condição que explicaria a não utilização do glifosato como fonte de carbono.

Por outro lado, ao aumentar a concentração de glifosato para 15mgL^{-1} e mantendo a concentração de etanol em $0,35\text{mLL}^{-1}$, verificou-se que a quantidade acumulada de glifosato removida aumentou para $8,75\text{mgL}^{-1} \pm 0,41\text{mgL}^{-1}$, porém, esse valor representa remoção de 64,25% de glifosato, o que equivale a uma diminuição de 13,9% quando comparado com as condições de glifosato de 10mgL^{-1} .

A diminuição na eficiência de remoção global de glifosato poderia estar relacionada com a uma inibição da biomassa devido ao aumento da sua concentração.

Os resultados apresentados na Figura 1 também permitem verificar, com exceção da Fase sem etanol, que a maior parte da remoção, cerca de 50%, ocorreu nos primeiros 250 minutos. Esse tempo de degradação 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) com tempos de degradação de 40 dias para mineralizar cerca de 50% de $^{13}\text{C}_3$ -glifosato com concentração inicial de 3mgL^{-1} (equivalente a 50mgL^{-1} de glifosato).

Os resultados dos ensaios cinéticos encontram-se apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados do ajuste cinético obtido para as diferentes condições nutricionais estudadas.

CONDIÇÃO NUTRICIONAL	E (%)	K (min^{-1})	X^2_{red}	R ²	EQUAÇÃO AJUSTADA
10 mgL^{-1} (G) 0,0 mLL^{-1} (E)	18,46	0,01082	0,04439	0,90793	$C_t = 8,50992 + 1,9012e^{-0,01082t}$
10 mgL^{-1} (G) 0,1 mLL^{-1} (E)	78,17	0,00385	0,512864	0,92554	$C_t = 2,04872 + 7,2714e^{-0,00385t}$
10 mgL^{-1} (G) 0,35 mLL^{-1} (E)	68,25	0,01746	0,42299	0,83595	$C_t = 4,49953 + 5,52092e^{-0,01746t}$
15 mgL^{-1} (G) 0,35 mLL^{-1} (E)	64,25	0,00857	0,30286	0,96568	$C_t = 6,05308 + 8,18106e^{-0,00857t}$

Ao analisar os dados pode-se verificar que para a condição de 10mgL^{-1} de glifosato ao comparar as constantes cinéticas aparentes, ao se utilizar maior concentração de etanol, aumentou-se a velocidade de remoção do glifosato, porém, a concentração residual final no efluente também, foi maior.

Xie et al (2009) também obtiveram correlação positiva entre relação succinato de sódio/malation (co-substrato/composto alvo) e taxa de degradação do malation, fato este associado ao aumento no número de organismos degradadores devido à maior concentração de substrato de crescimento.

Apesar de a constante cinética aparente da reação para a condição na qual o sistema operou com 10mgL^{-1} de glifosato na ausência de etanol ser da mesma ordem de grandeza da observada para a condições na qual se adicionou $0,35\text{mLL}^{-1}$ desse co-substrato, o sistema não pode ser considerado eficiente, visto que o residual que permaneceu no sistema foi da ordem de $8,51\text{mgL}^{-1}$ de glifosato o que refletiu a baixa eficiência do mesmo.

Ao se aumentar a concentração de glifosato para 15mgL^{-1} mantendo a concentração de etanol em $0,35\text{mLL}^{-1}$, verifica-se que a apesar de as eficiências de remoção serem próximas a constante cinética aparente para a condição de maior concentração de glifosato diminuiu, o que poderia ser explicado como uma possível inibição pelo substrato.

CONCLUSÃO

O presente trabalho avaliou o processo aeróbio como forma de biorremediação de águas contaminadas por glifosato assim como a influência da presença de co-substrato, etanol, no processo.

Verificou-se que a presença do co-substrato aumentou a eficiência de degradação de 18,46% para 78,17% partindo de uma concentração inicial de glifosato de 10mgL^{-1} . Porém, o aumento na concentração de etanol de $0,1\text{mLL}^{-1}$ para $0,35\text{mLL}^{-1}$ não aumentou significativamente na eficiência global de remoção, mas sim na cinética da mesma, o que foi constatado devido aos valores das constantes cinéticas aparentes que foram de $0,00385\text{ min}^{-1}$ e $0,01746\text{ min}^{-1}$.

O efeito na cinética do processo também foi verificado com o aumento na concentração de glifosato e não na eficiência de remoção. Para concentração de 15mgL^{-1} de glifosato e $0,35\text{ mL}^{-1}$ o valor da constante cinética aparente foi de $0,00857\text{min}^{-1}$ e remoção global de 64,25% de glifosato, ou seja, o aumento na concentração do glifosato, não afetou a eficiência de remoção de forma significativa, porém, diminuiu a velocidade de remoção do mesmo

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPQ pela bolsa de iniciação científica e à SANEAGO pelo auxílio com as amostras de água

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22ª Edição. Ed. Pharmabooks
2. AKTAŞ, Ö. *Effect of S0/X0 ratio and acclimation on respirometry of activated sludge in the cometabolic biodegradation of phenolic compounds* *Bioresource Technology*, v.111, p.98-104, 2012
3. ALVAREZ, M. et al. *Toxicidad en peces de herbicidas formulados con glifosato*. *Acta toxicol. argent.*, Ciudad Autónoma de Buenos Aires, v.20, n.1, p.5-13, 2012 .
4. 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
5. BONIFACIO, A.F. et al. *Alterations in the general condition, biochemical parameters and locomotor activity in Cnesterodon decemmaculatus exposed to commercial formulations of chlorpyrifos, glyphosate and their mixtures*. *Ecological indicators*. v. 67, p. 88 -97, 2016.
6. CARNEIRO, D. A.; GARIGLIO, L. P. *A biorremediação como ferramenta para a descontaminação de ambientes terrestres e aquáticos*. *Revista Tecer - Belo Horizonte* – v. 3, n. 4, p.82-95, 2010.
7. 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* v. 42, p. 883–886, 2007
8. ÇAVUŞOĞLU, K. et al. *Investigation of Toxic Effects of the Glyphosate on Allium cepa Tarım Bilimleri Dergisi*. *Journal of Agricultural Sciences*. v.17, p.131-142, 2011
9. CHEN, J. Q.; HU, Z. J.; WANG, N. X. *Photocatalytic mineralization of glyphosate in a small-scale plug flow simulation reactor by UV/TiO₂*. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, v. 47, p.579–588, 2012
10. CHENA, F. et al *Thermodynamics and kinetics of glyphosate adsorption on resin D301Arabian*. *Journal of Chemistry*, v. 9, p.1665-1669, 2016
11. ERMAKOVA, I.T. et al. *Bioremediation of glyphosate-contaminated soils*. *Appl Microbiol Biotechnol* v. 88, p.585–594, 2010.
12. FRASCARI, D. et al. *1,1,2,2-Tetrachloroethane aerobic cometabolic biodegradation in slurry and soil-free bioreactors: A kinetic study* *Biochemical, Engineering Journal*, v.52, n.1, p.55-64, 2010.
13. GARNIER, P. et al. *Cometabolic biodegradation of methyl tert-butyl ether by a soil consortium: Effect of components present in gasoline*. *Journal of General and Applied Microbiology*, v.46, n.2, p.79-84, 2000

14. HALLAS, L E ; ADAMS, W J ; HEITKAMP, M A *Glyphosate degradation by immobilized bacteria: field studies with industrial wastewater effluent. Applied and Environmental Microbiology*, v.58, n.4, p.1215, 1992
15. IBAMA. Boletim de comercialização de agrotóxicos e afins. Histórico de vendas de 2000 a 2012. Disponível em: https://www.icict.fiocruz.br/sites/www.icict.fiocruz.br/files/IBAMA_boletim%20de%20comercializacao_2000_2012.pdf . Acesso em 20/11/2016
16. JUNGES, C.M et al. *Effectiveness evaluation of glyphosate oxidation employing the H₂O₂/UVC process: Toxicity assays with Vibrio fischeri and Rhinella arenarum tadpoles Journal Of Environmental Science And Health Part B-Pesticides Food Contamin*, v.48, n.3, p.163-170, 2013
17. KHENIFI, A., DERRICHE, Z., MOUSTY, C., PRÉVOT, V., FORAN, C., *Adsorption of Glyphosate and Glufosinate by Ni₂AlNO₃ layered double hydroxide. Applied clay science*, v.47, n.3- 4, p. 362 -371, 2010
18. LAN, H.; HE,W. ; WANG, A. ; LIU, R. ; LIU, H. ; QU, J. ; HUANG, C.P. *An activated carbon fiber cathode for the degradation of glyphosate in aqueous solutions by the Electro-Fenton mode: Optimal operational conditions and the deposition of iron on cathode on electrode reusability. Water Research*, v. 105, p.575 - 578, 2016
19. MACEDO, T.; OKADA, D. ; DELFORNO, T.; BRAGA, J. ; SILVA, E. ; VARESCHE, M. *The comparative advantages of ethanol and sucrose as co-substrates in the degradation of an anionic surfactant: microbial community selection. Bioprocess and Biosystems Engineering*, v.38, n.10, p.1835-1844,2015
20. MONNIG, E. et al *Treatment technology for pesticide manufacturing effluents: Glyphosate*. 1980. Disponível em <https://nepis.epa.gov>. Acesso em: 11/11/2016
21. MONROY, C. M., et al *Citotoxicidad y genotoxicidad en células humanas expuestas in vitro a glifosato Biomédica* v. 25, p. 335-340, 2005
22. ONUBR - Nações Unidas no Brasil. População mundial deve atingir 9,6 bilhões em 2050, diz novo relatório da ONU. 2013. Disponível em: <http://nacoesunidas.org/populacao-mundial-deve-atingir-96-bilhoes-em-2050-diz-novo-relatorio-da-onu/#>.
23. PRASAD, M.N.V. *A state-of-the-art report on bioremediation, its applications to contaminated sites in India*. Ministry of environment & forests. Government of India. 90p. 2011. Disponível em: <http://docplayer.net/28104918-A-state-of-the-art-report-on-bioremediation-its-applications-to-contaminated-sites-in-india.html>. Acesso em 20/11/2016
24. SHUSHKOVA, T. V., VASILIEVAB, G. K., ERMAKOVA, I. T., LEONTIEVSKY, A. A. *Sorption and Microbial Degradation of Glyphosate in Soil Suspensions Applied Biochemistry and Microbiology*, v. 45, n. 6, p. 599-6032009
25. SHUSHKOVA T., ERMAKOVA I., LEONTIEVSKY A., *Glyphosate bioavailability in soil. Biodegradation* v. 21, p. 403-410, 2010
26. SHUSHKOVA T. V., ERMAKOVA, I. T., SVIRIDOV, A. V., LEONTIEVSK, A. A. *Biodegradation of Glyphosate by Soil Bacteria: Optimization of Cultivation and the Method for Active Biomass Storage. Microbiology*, v. 81, n. 1, p. 44-50, 2012
27. TOBAJAS, M.; MONSALVO, V. M. ; MOHEDANO, A. F. ; RODRIGUEZ, J. J. *Enhancement of cometabolic biodegradation of 4-chlorophenol induced with phenol and glucose as carbon sources by Comamonas testosteroni. Journal of Environmental Management*, v. 95, p. 116-121, 2012
28. TRAN, N. H. ; URASE, T. ; NGO, H. H. ; HU, J. ; ONG, S. L. *Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants . Bioresource Technology*, v.146, p.721-731, 2013
29. WANG, S et al *(Bio)degradation of glyphosate in water-sediment microcosms – A stable isotope co-labeling approach Water Research*, v.99, p.91-1001, 2016,
30. WILLIAMS, G.M.; KROES, R.; M, UNRO, I.C. *Safety evaluation and risk assessment of the herbicide roundup and its active ingredient, glyphosate, for humans. Regul. Toxicol. Pharm.*, v. 31, p. 117-165, 2000
31. XIE S.; LIU J.; LI L.; QIAO C. *Biodegradation of malathion by Acinetobacter johnsonii MA19 and optimization of cometabolism substrates. Journal of Environmental Sciences* v. 21, p.76–82, (2009)
32. YAKUBU, M. B. *Biological approach to oil spills remediation in the soil. African Journal of Biotechnology, Nigeria*, v. 6, n. 24, p. 2735-2739, Dec. 2007
33. YANG S., HUI-JAN J., ZHI W., RUI-XIA H., YAN-JUN J., XIU-MEI L., SHAOPENG Y. *Bioremediation of oil spills in cold environments: a review. Pedosphere* v.19, n.3, p. 371-381, 2009

34. YU, X.M., YU, T., YIN, G.H., DONG, Q.L. AN, M., WANG, H.R. AI, C.X. *Glyphosate biodegradation and potential soil bioremediation by Bacillus subtilis strain Bs-15 Genetics and Molecular Research*, v.14,n. 4, p. 14717-14730, 2015
35. ZHANG, Z.; LO, I. *Biostimulation of petroleum-hydrocarbon-contaminated marine sediment with co-substrate: involved metabolic process and microbial community. Applied Microbiology and Biotechnology*, v.99, n.13, p.5683-5696, 2015
36. ZHOU, C.R. ; LI, G.P. ; JIANG, D.G. *Study on behavior of alkalescent fiber FFA-1 adsorbing glyphosate from production wastewater of glyphosate. Fluid Phase Equilibria*, v. 362, p.69-73, Janeiro 2014