

II-251 - REMOÇÃO DE GLIFOSATO DE ÁGUAS DESTINADAS AO ABASTECIMENTO PÚBLICO NA ETAPA DE COAGULAÇÃO E FLOCULAÇÃO COM SULFATO DE ALUMÍNIO FERROSO E POLICLORETO DE ALUMÍNIO

Ketley Costa Rocha⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Pontifícia Universidade Católica de Goiás.

Julia Thais Bueno Silva⁽²⁾

Engenheira Ambiental pela Pontifícia Universidade Católica de Goiás.

Renata Medici Frayne Cuba⁽³⁾

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).

Endereço⁽¹⁾: Av. Universitária, 1440 - Setor Leste Universitário, Goiânia – GO – CEP: 74605-010 – Brasil – Tel: (62) 991559878 – email: ketleycosta_@hotmail.com

RESUMO

O glifosato é um dos herbicidas mais utilizados atualmente na agricultura, porém seu uso pode contaminar recursos hídricos utilizados para o consumo humano. Portanto, estuda-se a remoção deste composto de águas destinadas ao abastecimento público na etapa de coagulação e floculação com sulfato de alumínio ferroso e policloreto de alumínio (PAC). Realizou-se oito ensaios de coagulação e floculação em jar test nas concentrações 5,0, 11,0, 16,5, 22,0, 33,0 e 44,0mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio ferroso comercial e 0,05, 0,18 e 0,30mg.L⁻¹ de PAC em dois intervalos de pH, sendo eles 6,8 a 7,3 e 8,0 a 8,5. Utilizando somente sulfato de alumínio ferroso, os melhores resultados de remoção encontrados foram no intervalo de pH 8,0 a 8,5 nas concentrações entre 11 a 22mg.L⁻¹, alcançando remoção de 72,9%±0,9%. Com a adição de PAC no intervalo de pH 6,8 a 7,3, as melhores eficiências de remoção foram entre as concentrações de sulfato de alumínio 11 a 44mg.L⁻¹. Para este mesmo intervalo de pH a concentração de PAC que apresentou maior remoção foi de 0,18mg.L⁻¹. No intervalo de pH 8,0 a 8,5, os melhores resultados de remoção foram observados na concentração de PAC 0,05mg.L⁻¹, removendo 87,9%±1,4% de glifosato. Em relação às análises estatísticas observou-se que o pH possui correlação maior que 95% na remoção do composto sendo que a utilização do sulfato de alumínio ferroso e o policloreto de alumínio se mostrou eficiente na remoção de glifosato, principalmente no intervalo de pH 8,0 a 8,5.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Glifosato, Coagulação, Herbicida.

INTRODUÇÃO

O glifosato é um dos herbicidas mais utilizados mundialmente em ambientes agrícolas e de paisagismo no combate às plantas daninhas. Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 2015), o glifosato e seus derivados, com exceção do seu Sal de Potássio, estão classificados como classe IV, ou seja, de pouca toxicidade, podendo ser utilizados em várias culturas agrícolas entre elas de feijão, soja, arroz, milho, cana de açúcar e algodão.

A maior concentração de glifosato é encontrada no solo, pois é o primeiro local de contato após a aplicação nas lavouras, porém, estudos mostram que o herbicida pode chegar aos cursos d'água pelos processos de lixiviação e escoamento superficial em que as partículas de solo erodidas carregam o herbicida adsorvido a elas (QUEIROZ et al, 2011). Essa situação é preocupante visto que de acordo com a lei 9433/1997 que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos e cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, a gestão dos recursos hídricos deve sempre considerar o uso múltiplo dessas águas, significando que as mesmas podem ser utilizadas para consumo humano.

Devido a isso, a intensa utilização desse herbicida tem provocado inquietações em vários pesquisadores, pois ele apresenta potencial nocivo à saúde humana. Doenças como obesidade, diabetes, depressão, doenças

cardíacas, Alzheimer, autismo, infertilidade e até câncer estão na lista de possíveis riscos devido ao contato com o glifosato. (SAMSEL; SNEFF, 2013).

Desta forma, informações sobre a capacidade de remoção desse composto pelas unidades que conformam os sistemas de tratamento de água são de interesse não somente para a área acadêmica, mas também para o grupo técnico responsável pelos projetos e operação das Estações de Tratamento de Água, tendo em vista que não foram encontrados na literatura muitos estudos que englobam a remoção de glifosato na água.

O tratamento convencional nas Estações de Tratamento de Água consiste nas etapas de coagulação/floculação, decantação, filtração e desinfecção. Dentre estes, as etapas de coagulação e floculação tem por finalidade a remoção de matéria sólida em suspensão ou dissolvida na água com a utilização de coagulantes, principalmente sais de alumínio e ferro e polímeros como o policloreto de alumínio e, portanto, poderiam auxiliar na remoção de glifosato devido aos fenômenos envolvidos no processo, visto que estudos realizados em matrizes de solo demonstraram forte adsorção de glifosato pelos íons de alumínio e ferro presentes no mesmo.

Desta forma, o presente trabalho parte da hipótese de que a remoção do glifosato, quando presente em água, poderá ser realizada no processo de coagulação e floculação devido aos sais de ferro e alumínio comumente utilizados. Assim, o presente artigo tem como objetivo avaliar a remoção de glifosato de águas destinadas ao abastecimento público na etapa de coagulação e floculação utilizando como coagulante químico o sulfato de alumínio ferroso e o polímero policloreto de alumínio.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados um total de oito ensaios laboratoriais de coagulação/floculação (clarificação) com diferentes concentrações de sulfato de alumínio ferroso comercial (49% de $Al_2(SO_4)_3$) e polímero policloreto de alumínio (PAC - 11% Al_2O_3) em dois intervalos de pH, sendo eles, 6,8 a 7,3 e 8,0 a 8,5.

Em relação às soluções, foram utilizadas uma solução composta por sulfato de alumínio ferroso líquido 49% e água destilada, de maneira a obter a concentração teórica final de 11mg.L⁻¹, e uma com PAC 11% e água destilada, de forma a obter concentração teórica final de 50mg.L⁻¹. A partir das soluções concentradas foram feitas as diluições para obtenção das concentrações utilizadas nos ensaios apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Concentrações de sulfato de alumínio ferroso comercial e policloreto de alumínio utilizadas nos ensaios de coagulação/floculação.

Ensaio 1	Ensaio 2		Ensaio 3		Ensaio 4	
$Al_2(SO_4)_3$ (mg.L ⁻¹)	$Al_2(SO_4)_3$ (mg.L ⁻¹)	PAC (Al_2O_3) (mg.L ⁻¹)	$Al_2(SO_4)_3$ (mg.L ⁻¹)	PAC (Al_2O_3) (mg.L ⁻¹)	$Al_2(SO_4)_3$ (mg.L ⁻¹)	PAC (Al_2O_3) (mg.L ⁻¹)
5,5	5,5	0,05	5,5	0,18	5,5	0,30
11	11		11		11	
16,5	16,5		16,5		16,5	
22	22		22		22	
33	33		33		33	
44	44		44		44	

Os ensaios de coagulação e floculação foram realizados em escala de bancada com a utilização de um equipamento Jar test modelo MILAN JT -203 nas condições apresentadas no Tabela 2.

Tabela 2. Condições de coagulação e floculação

Velocidade (rpm)	260	190	30	Decantação
Tempo de agitação (min)	0:30	1:20	20:00	5:00

Para cada ensaio foram utilizados 6 jarros com capacidade volumétrica de 2 L cada e volume de água contaminada com glifosato de 1L. A água contaminada foi preparada utilizando-se água bruta do ribeirão João

Leite coletada no canal de chegada da Estação de Tratamento de Água Jaime Câmara da SANEAGO (Saneamento de Goiás).

A concentração de glifosato em cada ensaio foi de 8mg.L^{-1} obtida por meio de diferentes volumes de diluição de uma solução concentrada preparada a partir de produto comercial a base de sal de Di-amônio de Glifosato 445 g.L^{-1} (370 g.L^{-1} equivalente ácido). Essa concentração, apesar de não representar as concentrações normalmente presentes em águas, foi escolhida em função dos ensaios de adsorção que poderiam apresentar concentrações abaixo da faixa de leitura do equipamento utilizado.

A turbidez da água utilizada nos ensaios foi de $25\text{ UTN} \pm 5\text{UTN}$, medidos com turbidímetro portátil da marca Digimed. Quando necessário, o ajuste da turbidez foi alcançado com a adição de lodo proveniente da estação de tratamento de água Jaime Câmara da SANEAGO.

O ajuste do pH no intervalo de interesse foi realizado, previamente aos ensaios de coagulação e floculação, em um volume total de 5L de água que posteriormente, eram divididos nos jarros. O ajuste foi realizado com solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,1\text{M}$ ou solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1\text{M}$. A medida de pH foi realizada com a utilização de um pHmetro de bancada da marca Digimed.

As análises de glifosato foram realizadas em triplicatas de acordo com o método proposto por Bhaskara e Nagaraja (2006) que consiste na adição de ninidrina (5%) e molibdato de sódio (5%) às amostras, previamente, filtradas em membrana de celulose com poros de $0,45\mu\text{m}$ e submetidas durante 15 minutos a meio aquoso com temperatura entre 90 a 93°C , formando um produto de coloração roxa que tem o máximo de absorção no comprimento de onda 570 nm .

O aquecimento foi realizado em banho termostático modelo TECNAL TE- 056 MAG e as leituras espectrofotométricas em espectrofotômetro da marca PerkinElmer Lambda 25.

O tratamento dos dados levantados foi realizado utilizando-se da ferramenta do Excel para elaboração dos gráficos e software Statistica para Análise de regressão múltipla e Análise de Variância (ANOVA).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentados os resultados de remoção de glifosato utilizando o coagulante sulfato de alumínio ferroso na ausência de PAC em diferentes intervalos de pH.

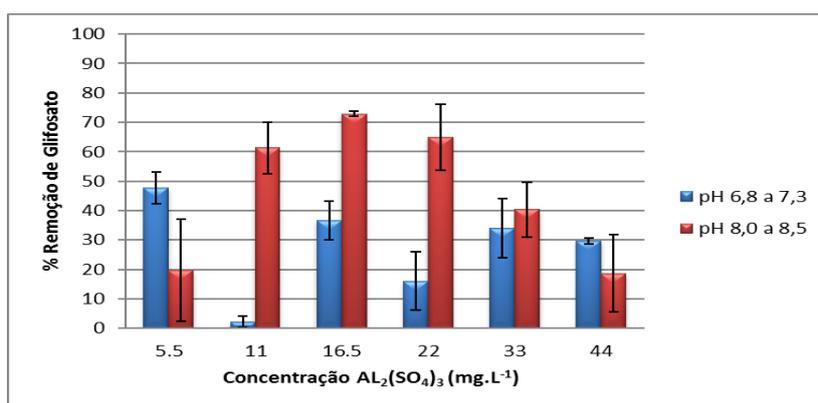


Figura 1 Porcentagem de remoção de glifosato utilizando o coagulante sulfato de alumínio ferroso em diferentes intervalos de pH e na ausência de PAC.

Ao analisar a Figura 1 pode-se verificar, com exceção das concentração de sulfato de alumínio ferroso de $5,5\text{mg.L}^{-1}$ e 44mg.L^{-1} , que o intervalo de pH entre $8,0$ e $8,5$ foi o que apresentou as maiores porcentagens de remoção para as diferentes concentrações de coagulante, sendo que as concentrações entre 11 a 22mg.L^{-1} foram as mais eficientes, com remoções de $61,3\% \pm 8,7\%$, $72,9\% \pm 0,9\%$ e $64,9\% \pm 11,2\%$, respectivamente.

Estudos realizados no solo por diferentes autores (TONI et al, 2006; MORILO et al, 2000; COUTINHO; MAZO, 2005; YAMADA; CASTRO, 2005) demonstraram a diminuição da adsorção do glifosato com o aumento do pH devido ao acréscimo das cargas negativas tanto nas partículas de solo quanto nas de glifosato, tendo por consequência uma repulsão eletrostática entre elas.

Com relação ao processo de adsorção no experimento executado, deve-se levar em consideração que a atuação do coagulante tende a diminuir o pH da solução, o que poderia vir a favorecer a adsorção do glifosato. Nos ensaios realizados com pH inicial de 8,0 a 8,5 obteve-se pH final no intervalo de 6,8 a 7,5, que segundo Coutinho e Manzo (2005) favorece a adsorção do glifosato com os íons metálicos, pois os grupos carboxilato e fosfonato do glifosato estão desprotonados. Além disso, essa faixa de pH encontra-se próxima a neutralidade, que segundo Franco (2009) é o valor no qual o sulfato de alumínio apresenta maior eficiência na coagulação.

Na Figura 2 são apresentados os resultados de remoção de glifosato na utilização de sulfato de alumínio ferroso e PAC, em diferentes concentrações, para o intervalo de pH compreendido entre 6,8 a 7,3.

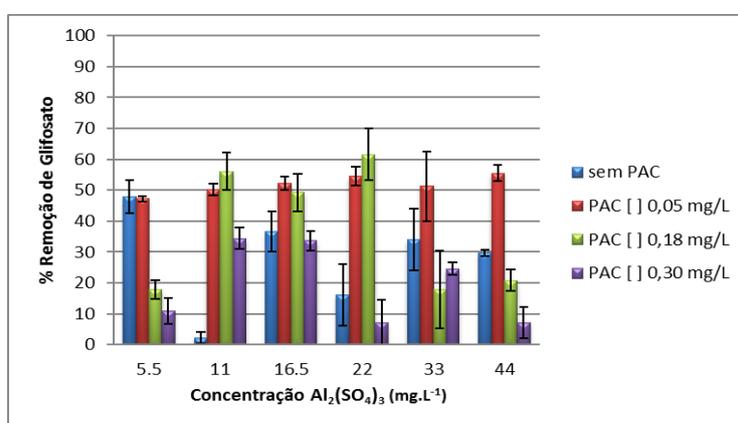


Figura 2 Porcentagem de remoção de glifosato com sulfato de alumínio ferroso na ausência e presença de PAC para o intervalo de pH de 6,8 a 7,3

De acordo com os resultados apresentados na Figura 2, pode-se verificar que para o intervalo de pH de 6,8 a 7,3 a remoção de glifosato foi maior na presença de PAC para as concentrações de $Al_2(SO_4)_3$ entre 11 a 44 $mg.L^{-1}$.

Para a concentração de 5,5 $mg.L^{-1}$ de $Al_2(SO_4)_3$ verifica-se que o aumento da concentração de PAC não favoreceu a remoção de glifosato, o mesmo comportamento também foi observado para as concentrações de 33 e 44 $mg.L^{-1}$ de $Al_2(SO_4)_3$. Entretanto, nas concentrações entre 11 e 22 $mg.L^{-1}$, embora não se observe um padrão na remoção de glifosato com o aumento da concentração de $Al_2(SO_4)_3$, verifica-se que as concentrações de PAC da ordem de 0,05 e 0,18 não apresentaram diferenças significativas entre os resultados.

Porém, pode-se inferir que o aumento da concentração de PAC nas condições testadas, de forma geral, diminui a eficiência de remoção do glifosato, sendo a maior concentração de PAC estudada (0,3 $mg.L^{-1}$) a que apresentou as menores eficiências de remoção.

As concentrações de PAC entre 0,05 e 0,18 $mg.L^{-1}$ apresentaram os melhores resultados de remoção de glifosato na presença de $Al_2(SO_4)_3$, sendo a maior remoção observada na concentração de 22 $mg.L^{-1}$ de $Al_2(SO_4)_3$ e 0,18 $mg.L^{-1}$ de PAC, removendo $61,5\% \pm 8,44\%$.

Com relação à influência da adição do PAC na remoção do glifosato para o intervalo de pH compreendido entre 8,0 e 8,5 os resultados encontram-se apresentados na Figura 3.

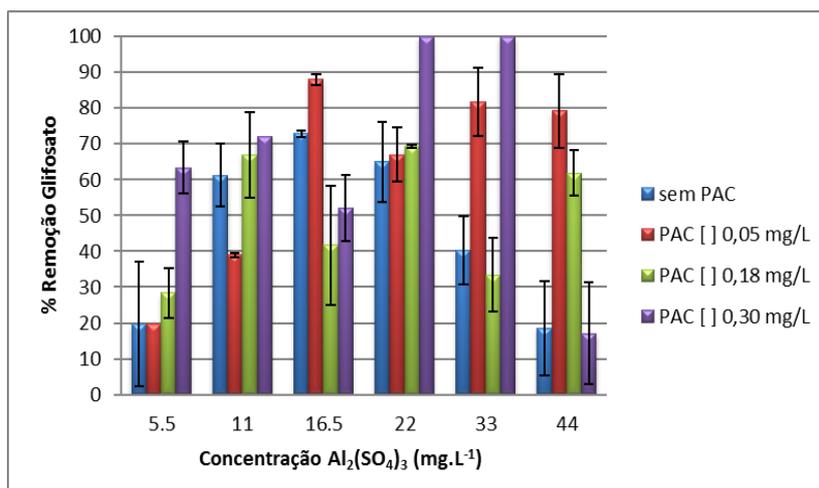


Figura 3 Porcentagem de remoção de glifosato para o coagulante sulfato de alumínio ferroso na ausência e presença de PAC para o intervalo de 8,0 a 8,5

Como apresentado na Figura 3, a utilização do PAC no intervalo de pH de 8,0 a 8,5, assim como no intervalo de 6,8 a 7,3, favoreceu a remoção do glifosato, porém de uma forma geral, verifica-se que, contrário dos resultados obtidos no intervalo de pH 6,8 a 7,3 o aumento da concentração de PAC favoreceu a remoção do glifosato, alcançando 100% de remoção na condição concentração de PAC de 0,30mg.L⁻¹ na presença de 22 e 33mg.L⁻¹ de sulfato de alumínio.

No entanto, assim como os resultados obtidos para faixa de pH entre 6,8 e 7,3 não há um padrão no comportamento aumento da concentração de PAC e eficiência de remoção de glifosato.

A explicação para a utilização do PAC apresentar melhor remoção de glifosato para os dois intervalos de pH estudados pode estar associado ao fato do polímero apresentar rápida formação de flocos e em tamanhos maiores e uniformes, gerando por consequência maior sedimentação dos flocos (CONSTANTINO; YAMAMURA, 2009).

A partir dos dados obtidos, aplicou-se o modelo de regressão múltipla aos dados, obtendo como resposta os resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Tabela de Regressão Múltipla.

	Beta	Std.Err. of Beta	B	Std.Err. of B	t(44)	p-level
Interceptação			-2302,59	727,3505	-3,16573	0,002808
[] PAC	0,028355	0,133706	0,62	2,9206	0,21207	0,833034
pH	0,460908	0,133706	22,51	6,5306	3,44718	0,001258
[] Al(SO₄)₃	-0,012774	0,133706	-0,02	0,2487	-0,09554	0,924322

[] PAC = concentração de PAC; [] Al(SO₄)₃ = concentração de Sulfato de Alumínio Ferroso

Ao analisar a Tabela 3 pode-se verificar que as variáveis [] PAC e [] Al₂(SO₄)₃ não possuem correlação com a variável porcentagem de remoção de glifosato, pois a probabilidade de significância (p-level) encontrada foi de p > 0,05, valor a baixo dos 95% de confiança do modelo. Desta forma, os resultados de porcentagem de remoção de glifosato em relação às concentrações de Al₂(SO₄)₃ e PAC representam situações pontuais, como já observados nas Figuras 2 e 3, e, portanto, não apresentam resultando estáticos de correlação devido ao fato de não seguirem um padrão.

No entanto, ao analisar a influência do valor do pH na porcentagem de remoção do glifosato, pode-se constatar que esta possui correlação significativa apresentando probabilidade de significância p < 0,05, ou seja, mais de 95% de chances da variação do pH influenciar na remoção do glifosato.

O resultado do valor de Beta (β), obtido e apresentado no Quadro 4 indica o grau de associação entre as variáveis pH e porcentagem de remoção de glifosato, e o valor B é o coeficiente que representa a unidade de porcentagem de remoção do glifosato, desta forma a análise indica uma correlação positiva de 46%, onde a cada aumento de 0,460908 no valor de pH aumenta 22,51 da porcentagem de remoção do glifosato.

Na sequência são apresentadas as Figuras 5 a 8 onde é possível analisar graficamente a correlação entre as variáveis concentração de coagulante e pH na remoção do glifosato.

Na Figura 5 são apresentados os resultados da variação de porcentagem de remoção de glifosato com relação a concentração de sulfato de alumínio ferroso e pH para os ensaios realizados na ausência de PAC.

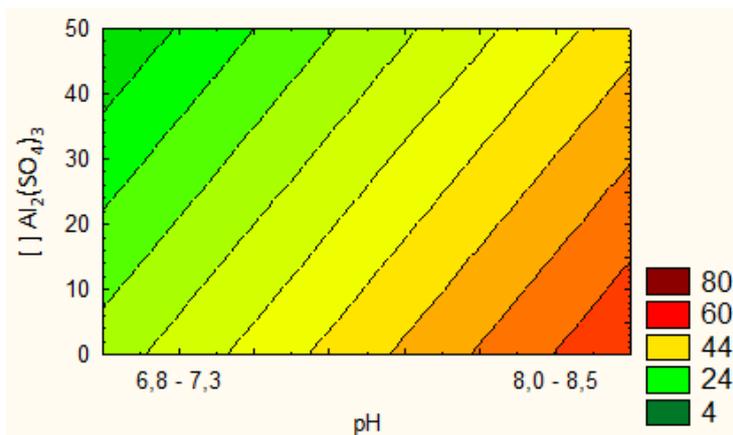


Figura 5 Variação da porcentagem de remoção de glifosato em relação ao pH e a concentração de $Al_2(SO_4)_3$ na ausência de PAC

Ao analisar a Figura 5 pode-se observar que com o aumento da concentração de sulfato de alumínio ferroso há um aumento da porcentagem de remoção de glifosato, porém não muito significativa. Por outro lado, o aumento do pH representa aumento significativo da porcentagem de remoção de glifosato, onde em pH na faixa de 6,8 a 7,3 há remoção de aproximadamente 24 % e no intervalo de 8,0 a 8,5 remove em média 60%.

Na Figura 6 são apresentados os resultados da variação de porcentagem de remoção de glifosato com relação a concentração de sulfato de alumínio ferroso e pH para os ensaios realizados com 0,05 $mg.L^{-1}$ de PAC.

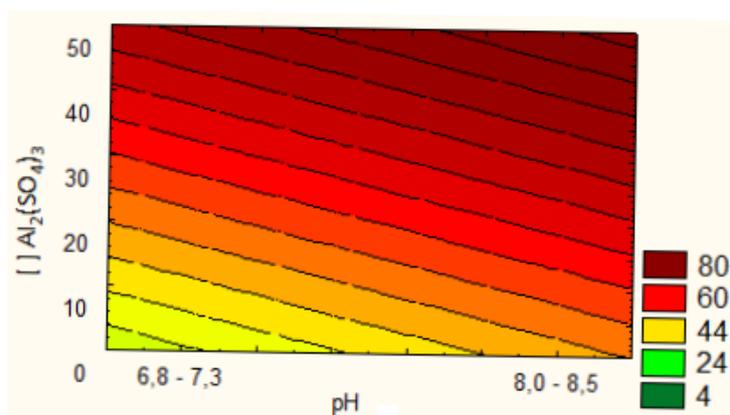


Figura 6 Variação da porcentagem de remoção de glifosato em relação ao pH e a concentração de $Al_2(SO_4)_3$ na presença de PAC a 0,05 $mg.L^{-1}$

Como apresentado na Figura 6, o aumento da concentração de sulfato de alumínio ferroso mostrou-se favorável a remoção de glifosato, sendo que para concentrações acima de 20 $mg.L^{-1}$ a remoção é maior que 50%. A variação do pH também mostrou-se favorável, porém ela é mais significativa para concentrações de sulfato de alumínio ferroso até 20 $mg.L^{-1}$, sendo faixa de pH mais alta a que apresenta melhor faixa de remoção.

Na Figura 7 são apresentados os resultados da variação de porcentagem de remoção de glifosato com relação a concentração de sulfato de alumínio ferroso e pH para os ensaios realizados com 0,18mg.L⁻¹ de PAC.

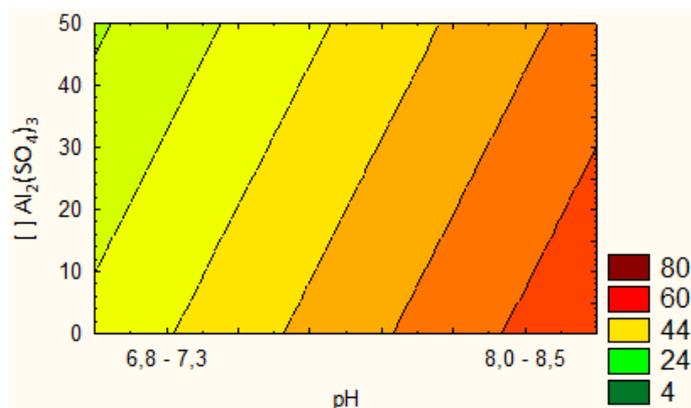


Figura 7 Variação da porcentagem de remoção de glifosato em relação ao pH e a concentração de $Al_2(SO_4)_3$ na presença de PAC a 0,18 mg.L⁻¹

De acordo com os resultados apresentados na Figura 7 pode-se verificar que o aumento da concentração de sulfato de alumínio ferroso mostrou-se favorável ao aumento da porcentagem de remoção do glifosato, porém, assim como na Figura 5, de baixa significância, sendo o aumento do pH o fator mais significativo em relação a porcentagem de remoção de glifosato. Em pH próximo a 7,0 há remoção de aproximadamente 30% e em pH próximo a 8,0 em torno de 60%.

Na Figura 8 são apresentados os resultados da variação de porcentagem de remoção de glifosato com relação a concentração de sulfato de alumínio ferroso e pH para os ensaios realizados com 0,30mg.L⁻¹ de PAC.

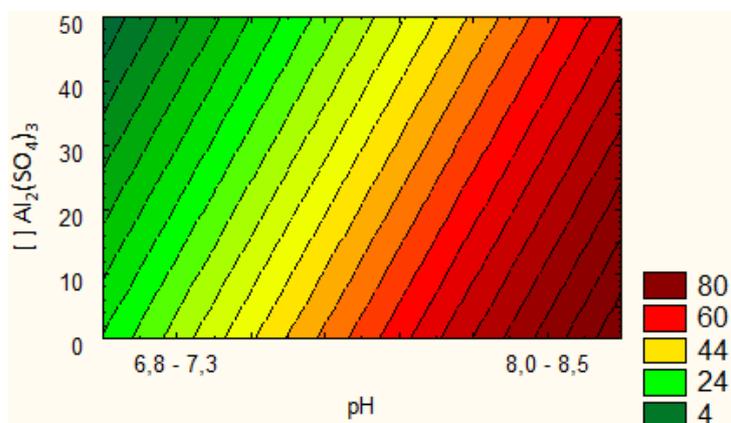


Figura 8 Variação da porcentagem de remoção de glifosato em relação ao pH e a concentração de $Al_2(SO_4)_3$ na presença de PAC a 0,30 mg.L⁻¹

Ao analisar a Figura 8 pode-se verificar que o aumento da concentração de sulfato de alumínio ferroso, diferente das outras figuras analisadas, mostrou-se desfavorável a remoção de glifosato. Entretanto o aumento do pH intensificou a remoção apresentando coloração mais intensa de acordo com o aumento da faixa de pH.

CONCLUSÕES

A utilização do coagulante sulfato de alumínio ferroso juntamente com o polímero policloreto de alumínio (PAC) mostrou-se eficiente na remoção de glifosato na etapa de coagulação e floculação em águas destinadas ao abastecimento público.

Nas análises realizadas somente com sulfato de alumínio ferroso, o melhor resultado foi observado na concentração de 16,5mg.L⁻¹ no intervalo de pH 8,0 a 8,5, removendo 72,9%±0,9%.

A utilização do PAC favoreceu a remoção de glifosato, porém em condições específicas, sendo as melhores eficiências observada na concentração de $0,05\text{mg.L}^{-1}$ com $87,9\% \pm 1,4\%$ e $81,8\% \pm 9,4\%$ de remoção para as concentrações de sulfato de alumínio ferroso $16,5\text{mg.L}^{-1}$ e 33mg.L^{-1} , respectivamente, no intervalo de pH 8,0 a 8,5.

As análises estatísticas mostraram o pH com relação direta a remoção do glifosato, sendo o intervalo de 8,0 a 8,5 o que apresentou melhor eficiência de remoção.

AGRADECIMENTOS

Os autores do trabalho agradecem à SANEAGO (Saneamento de Goiás S.A.) por disponibilizarem as coletas de água utilizado nos ensaios e à Pontifícia Universidade Católica de Goiás (PUC-GO), em especial a coordenação de Engenharia Ambiental, pelo laboratório onde foram realizadas todas as análises.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANVISA. Agrotóxicos Monografias Autorizadas. Disponível em: [<http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>]. Acesso em março de 2016.
2. BHASKARA, B. L., & NAGARAJA, P. (2006). Direct sensitive spectrophotometric determination of glyphosate by using ninhydrin as a chromogenic reagent in formulations and environmental water samples. *Helvetica chimica acta*, 89(11), 2686-2693.
3. BRASIL, LEI Nº 9433, DE 8 DE JANEIRO DE 1997. Dispõe sobre a Política Nacional dos Recursos Hídricos.
4. CONSTANTINO, A. F.; YAMAMURA, V. D. Redução do gasto operacional em estação de tratamento de água utilizando o PAC. Simpósio de Pós-Graduação em Engenharia Urbana. Anais. Maringá-PR, 2009.
5. COUTINHO, Cláudia FB; MAZO, Luiz Henrique. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: Revisão. *Química Nova*, v. 28, n. 6, p. 1038, 2005.
6. FRANCO, Elton Santos. Avaliação da influência dos coagulantes sulfato de alumínio e cloreto férrico na remoção de turbidez e cor da água bruta e sua relação com sólidos na geração de lodo em estações de tratamento de água. 2009.
7. MORILLO E; UNDABEYTIA T; MAQUEDA C; RAMOS A. Glyphosate adsorption on soils of different characteristics.: Influence of copper addition. *Chemosphere*. 40(1), pp.103-107, 2000.
8. QUEIROZ, Gabriela Marina Pompeo et al. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. *Química Nova*, v. 34, n. 2, p. 190-195, 2011.
9. SAMSEL, Anthony; SENEFF, Stephanie. Glyphosate's suppression of cytochrome P450 enzymes and amino acid biosynthesis by the gut microbiome: pathways to modern diseases. *Entropy*, v. 15, n. 4, p. 1416-1463, 2013.
10. TONI, Luís RM; DE SANTANA, Henrique; ZAIA, Dimas AM. Adsorção de glifosato sobre solos e minerais. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 829, 2006.
11. YAMADA, Tsuioshi; CASTRO, Paulo Roberto. Glifosato, herbicida com singular modo de ação: Efeitos secundários e implicações fisiológicas e agrônômicas. 2005.