

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS

CAROLINA ALVES OLIVEIRA CARDOSO

Análise do uso e produção de herbicidas e do tratamento de
seus efluentes líquidos

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

São Paulo

2019

CAROLINA ALVES OLIVEIRA CARDOSO

**Análise do uso e produção de herbicidas e do tratamento
de seus efluentes líquidos**

São Paulo

2019

II

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

CAROLINA ALVES OLIVEIRA CARDOSO

**Análise do uso e produção de herbicidas e do
tratamento de seus efluentes líquidos**

Trabalho de formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Cesar Roberto de
Farias Azevedo

São Paulo

2019

III

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

TF-2019
C179 a
H-2019 A
2925968

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800009425

Catálogo-na-publicação

Cardoso, Carolina

Análise do uso e produção de herbicidas e do tratamento de seus efluentes / C. Cardoso -- São Paulo, 2019.
57 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1. herbicida 2. glifosato 3. efluente I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II. t.

RESUMO

O trabalho analisa a produção de herbicidas e discute uma das partes do tratamento de efluentes no processo, a eletrofloculação. Nos últimos anos, o desenvolvimento do setor agrícola no Brasil esteve atrelado à utilização de defensivos agrícolas ou agrotóxicos como forma de proteger os plantios, mas a manufatura e uso destes defensivos produzem efluentes líquidos complexos e com riscos à saúde e ao meio ambiente. Há 40 anos, o glifosato (N-(fosfonometil)glicina) é o herbicida mais utilizado no mundo para o combate de plantas daninhas, devido a fatores econômicos (baixo custo e aumento de produtividade nas lavouras) e operacionais (facilidade no manuseio, eficácia e baixa volatilidade). Sua produção, no entanto, gera um efluente de elevado poder contaminante e, dada a importância desse composto no mercado agrícola, é imprescindível que seu processo produtivo seja otimizado, alinhado a um tratamento dos efluentes que obedeça aos padrões estabelecidos pelas leis inscritas nos códigos florestal e ambiental. No geral, os tratamentos de efluentes líquidos podem ser realizados por processos físicos, químicos ou biológicos, mas dependendo das características desses efluentes, são necessárias algumas etapas adicionais como, por exemplo, os processos eletrolíticos. O presente trabalho trará uma revisão sobre a eletrofloculação, que é um processo que faz parte do tratamento de efluentes de indústrias produtoras de herbicidas à base de glifosato. Este tratamento produz, também, resíduo de matéria orgânica além dos efluentes líquidos, que devem ser tratados por processos oxidativos avançados. Finalmente, o trabalho fará uma breve revisão da literatura sobre os possíveis danos ambientais e à saúde causados pelo glifosato na sua produção e uso.

Palavras-chave: herbicida, glifosato, efluente, eletrofloculação.

ABSTRACT

The paper analyzes herbicide production and discusses one part of effluent treatment in the process, electroflocculation. In recent years, the development of the agricultural sector in Brazil has been linked to the use of agricultural pesticides or pesticides as a way of protecting plantations, but the manufacture and use of these pesticides produce complex liquid effluents with risks to health and the environment. For the last forty years, glyphosate (N- (phosphonomethyl) glycine) is the world's most widely used herbicide for weed control due to economic factors (low cost and increased productivity in crops) and operational factors (ease of handling, efficacy and low volatility). Its production, however, generates a highly polluting effluent and, given the importance of this compound in the agricultural market, it is essential that its production process is optimized, aligned with an effluent treatment that obeys the standards established by the laws inscribed in the forest and environmental codes. In general, treatment of liquid effluents can be carried out by physical, chemical or biological processes, but depending on the characteristics of these effluents, some additional steps are required, such as electrolytic processes. The present work will present a review on electroflocculation, a process that is part of the treatment of effluents from industries producing glyphosate herbicides. This treatment also produces residues of organic matter in addition to liquid effluents, which must be treated by advanced oxidative processes. Finally, the paper will briefly review the literature on possible environmental and health damages caused by glyphosate in its production and use.

Keywords: herbicide, glyphosate, effluent, electroflocculation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do glifosato.	19
Figura 2 – Diagrama de blocos do processo de tratamento de efluentes.	26
Figura 3 - Reação de processos oxidativos avançados.	28
Figura 4 - Classificação dos processos oxidativos avançados.....	29
Figura 5 - Tecnologias eletroquímicas	32
Figura 6 - Interações dentro de um reator de eletrocoagulação	34
Figura 7 - Reator monopolar em conexões paralelas.	36
Figura 8 - Reator monopolar em conexões seriadas.	37
Figura 9 - Reator bipolar em conexões paralelas.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Venda de defensivos agrícolas por classe 2011-2015, em bilhões de dólares.	13
Tabela 2 - Importação brasileira de defensivos agrícolas por classe 2011-2015, em mil toneladas.....	13
Tabela 3 - Classificação dos agrotóxicos segundo organismo-alvo.	16
Tabela 4 - Classificação toxicológica dos agrotóxicos.....	16
Tabela 5 – Comparação da atual regulamentação e PL 2.699/2002.....	21
Tabela 6 - Potenciais de redução de alguns oxidantes.	27
Tabela 7 – Vantagens e desvantagens dos processos oxidativos avançados.	29
Tabela 8 - Comparação entre processo eletrolítico e lodos ativados.	43
Tabela 9 – Estudos sobre eletrofloculação.....	47

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	9
2 OBJETIVOS.....	12
2.1 Objetivo Geral	12
2.2 Objetivos Específicos	12
3 BREVE ANÁLISE SETORIAL	13
3.1 Setor industrial Agrícola	13
3.2 Definição, classificação e utilização de agrotóxicos.....	16
3.3 Impactos ambientais no uso de agrotóxicos	18
3.4 Glifosato	19
3.5 O mercado de herbicidas e sua legislação	20
4 TRATAMENTO DE EFLUENTES NA PRODUÇÃO DE HERBICIDAS.....	22
4.1 Processos oxidativos avançados	27
4.2 Tratamento biológico	30
4.3 Tratamento com técnicas eletroquímicas.....	32
5 ELETROFLOCULAÇÃO.....	33
5.1 Reator de eletrofloculação	36
5.2 Parâmetros associados à eletrofloculação.....	39
5.3 Vantagens e desvantagens da eletrofloculação.....	41
5.4 Comparação processos eletrolíticos e de iodos ativados.	43
5.5 Aplicações da eletrofloculação.....	45
6 COMENTÁRIOS FINAIS	48
7 CONCLUSÕES	53
8 REFERÊNCIAS.....	54

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os agrotóxicos, ou defensivos agrícolas, são substâncias aplicadas nas plantações de determinados cultivos para o controle de pragas, como: plantas daninhas, fungos ou insetos. Esses produtos são amplamente utilizados na agricultura, proporcionando maior produtividade desde a década de 60.

Segundo Sepulcri e de Paula (2005), a modernização da agricultura foi um fenômeno mundial e iniciou-se no pós-guerra, intensificando-se a partir dos meados de 1960. Esse processo constituiu a implementação de novas práticas agrícolas, baseadas nas transformações tecnológicas, insumos no campo e a introdução das máquinas de plantar e de colher sementes.

Assim, a agricultura perdeu rapidamente suas características artesanais e cedeu lugar à indústria, que impôs sua forma de beneficiar, processar, armazenar e comercializar os produtos agrícolas. Isso gerou significativo impacto, não apenas na produção e comercialização agrícola, mas também no meio ambiente (Sepulcri e de Paula, 2005 apud Costa, 2002).

Moreira *et al.* (2002) acrescenta que desde a década de 1950, quando se iniciou a "Revolução Verde", foram observadas profundas mudanças na agricultura tradicional, bem como seus impactos sobre o ambiente e saúde humana. Por exemplo, a introdução de novas tecnologias, especialmente o uso extensivo de agentes químicos, não foi acompanhada da implementação de programas de qualificação da força de trabalho, sobretudo em países em desenvolvimento, expondo as comunidades rurais a um conjunto de riscos ainda desconhecidos, originado pelo uso indiscriminado de substâncias químicas de alto poder nocivo. Tal impacto é de responsabilidade compartilhada com as empresas produtoras desses compostos.

Reforçando a problemática causada pela introdução dessas novas tecnologias, Moreira *et al.* (2002) alerta que o governo brasileiro optou por concentrar esforços na solução de outros problemas de cunho político ou econômico e, ao mesmo tempo, incentivou a grande produção agrícola.

Essa priorização seletiva pode ser entendida uma vez que a exportação de produtos agropecuários era responsável por 39% da balança comercial brasileira (Moreira *et al.*, 2002, apud MMA, 1996). Esses índices fizeram com que os agricultores, sua maioria despreparados e não-assistidos, consumidores e o meio ambiente, em, fossem expostos a uma contínua e crescente utilização de agrotóxicos e fertilizantes.

No ano de 2015, a venda de agrotóxicos totalizou cerca de 54,6 bilhões de dólares. Este foi o primeiro ano desta década que o mercado global caiu, encerrando o período de crescimento intenso que vinha ocorrendo desde 2010. No Brasil, o balanço oficial do setor de agrotóxicos em 2015 representou redução de em relação a 2014, totalizando US\$ 9,6 bilhões (17,58% do total mundial). Dentre os motivos para esta redução estão a desvalorização da moeda (real), o contrabando de defensivos agrícolas, e a dificuldade de obtenção de linhas de crédito rural por parte dos agricultores. Em consequência, o volume total das importações de defensivos agrícolas em 2015 no Brasil apresentou queda em relação ao ano anterior, atingindo 390 mil toneladas (Sindiveg, 2015).

Adicionalmente, pode-se dizer que a ampla utilização de herbicidas, o desconhecimento dos riscos associados à sua utilização, o desrespeito às normas básicas de segurança, a dificuldade de fiscalização do cumprimento das leis, a livre comercialização, a grande pressão comercial imposta pelas empresas distribuidoras e produtoras e os problemas sociais do meio rural são os fatores-chave para o agravamento dos quadros de contaminação humana e ambiental no Brasil (Moreira *et al.*, 2002 apud Pimentel, 1996; Moreira *et al.*, 2002, apud Oliveira-Silva *et al.*, 2000).

A contaminação do meio ambiente pode ser causada pela disseminação dos agrotóxicos em meios naturais, como a contaminação das águas através da difusão de seus resíduos para lençóis freáticos, leitos de rios, córregos, lagos e lagoas; existe ainda a contaminação atmosférica, que resulta da dispersão das partículas no ar durante a pulverização dos defensivos agrícolas ou evaporação de produtos indevidamente estocados, e a contaminação do solo, pela ação direta de aplicações incorretas do produto.

Deve-se considerar, ainda, o impacto da contaminação pelo uso de herbicidas sobre a biota local e áreas próximas à fazenda, que podem acarretar na seleção de espécies mais resistentes, e na diminuição da biodiversidade, alterando o equilíbrio ecológico regional (Moreira *et al.*, 2002).

Nesse contexto, é importante reconhecer um processo comum a todas as indústrias que geram águas residuais, conhecido como tratamento de efluentes. As indústrias de agrotóxicos e produtos químicos são conhecidas por gerarem efluentes contendo compostos tóxicos e não biodegradáveis. Estes compostos permanecem no ambiente mesmo após terem sido submetidos aos processos convencionais de tratamento de efluentes industriais. Isso porque essas técnicas reduzem a quantidade de poluentes, mas não o suficiente para cumprir os padrões estabelecidos por lei (nº 14.973/2009) para o descarte dessas substâncias no meio ambiente. Portanto, é justificável que a busca por novas tecnologias para o tratamento de efluentes contendo agrotóxicos tenha aumentando significativamente nas últimas décadas (Saien e Khezrianjoo, 2008; De Oliveira, 2011 apud Araña *et al.*, 2008; De Oliveira, 2011 apud D'Archivio *et al.*, 2007).

Segundo Borba *et al.* (2010) a técnica de eletrofloculação (EF) como parte do processo de tratamento de efluentes é vantajosa devido à sua simplicidade de operação, além poder ser usada para tratar uma grande variedade de efluentes. Devido a sua versatilidade, tanto em relação ao modo operacional quanto na eficiência da remoção de contaminantes, a EF vem desempenhando papel importante entre as técnicas não convencionais de tratamento de efluentes industriais, com destaque no setor de produção de herbicidas (Crespilho & Rezende, 2004). A eletrofloculação amplia a capacidade de tratamento dos sistemas tradicionais, pois utiliza o fundamento de coagulação-floculação, ou seja, ao mesmo tempo em que gera microbolhas de oxigênio e hidrogênio nas reações de eletrólise que interagem com todo o efluente, o efluente também é submetido às reações de oxidação e redução que auxiliam na floculação e na flotação, aumentando a eficiência do processo (Silva, 2002).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho é analisar o setor de produção e comercialização de herbicidas, bem como discutir o tratamento de efluentes das indústrias produtoras.

2.2 Objetivos Específicos

- Realizar uma breve análise do setor agrícola brasileiro e mundial;
- Verificar os métodos de tratamento de efluentes mais utilizados pelas indústrias de herbicidas;
- Análise do processo de eletrofloculação e processos oxidativos avançados como etapas para o tratamento dos efluentes decorrentes da produção de herbicidas;
- Breve revisão da literatura sobre os possíveis danos ambientais e à saúde humana causados pela produção e uso de glifosato.

3 BREVE ANÁLISE SETORIAL

3.1 Setor industrial agrícola

A agricultura é considerada a principal forma de relação do ser humano com a natureza desde os primeiros relatos de civilização e suas fases apresentam diferentes impactos ambientais no tempo e espaço. Bianchini e Medaets (2013) caracterizam a Primeira Revolução Agrícola, 10 mil a.C., no período neolítico, como um momento marcado pelo crescimento da produção e da produtividade do trabalho agrícola, saindo da caça e coleta para uma agricultura com excedente comercializável.

Até o século XVIII, os instrumentos agrícolas eram rudimentares, com técnicas de operação simples. Na Europa do século XIX, a Revolução Industrial e o crescimento populacional acelerado, seguido pela crescente demanda por alimentos, impulsionaram o progresso no campo. As comunidades rurais aumentaram o número de plantas cultivadas, aprimoraram as qualidades genéticas e revolucionaram suas técnicas agrícolas. Métodos mais eficazes para a preparação do solo, transporte (ferrovias) e a estocagem das safras foram adotados. Essas inovações permitiram a obtenção de alimentos abundantes e de baixo custo para suprir as necessidades da crescente população de centros urbanos europeus em expansão (Vian e Andrade Jr, 2010).

A passagem da agricultura tradicional para a agricultura intensiva em insumos ficou conhecida como a Segunda Revolução Agrícola ou a "Revolução Verde", no meio do século XX, e significou a crescente dependência da agricultura em relação à indústria do agronegócio com a utilização de tecnologia baseada no uso de sementes de alta produtividade, agroquímicos e mecanização das lavouras (Bianchini e Medaets, 2013).

Para Kageyama (1997), é necessário diferenciar alguns conceitos utilizados para abordar o desenvolvimento da agricultura ao longo do tempo, como: a modernização, a industrialização e a constituição dos complexos agroindustriais.

A modernização refere-se às mudanças na relação de trabalho, passando do individual para o trabalho coletivo assalariado e especializado; à mecanização agrícola, que substitui a força animal pela força humana; e a mudança qualitativa da base técnica de produção, com a introdução de máquinas, equipamentos, fertilizantes, defensivos agrícolas e a genética, intensificando-se a partir de meados dos anos 60.

A industrialização da agricultura deu-se quando a atividade agrícola deixou de ser uma fornecedora de alimentos naturais e consumidora de seus próprios produtos para tornar-se uma atividade integrada aos setores industriais e de serviços. Assim, a agricultura transformou-se em um ramo de produção semelhante à indústria, passando a adquirir insumos e produzir matérias-primas para a agroindústria (Sepulcri e de Paula, 2005 apud Costa, 2002; Kageyama, 1997).

Por fim, Kageyama (1997) explica que os complexos agroindustriais fazem parte da última fase da agricultura moderna, nos quais a atividade agrícola é contínua e dinamicamente especializada. Deste modo, a agricultura deixou de existir como um setor isolado da economia para ser um segmento presente em vários complexos. E essa integração entre a agricultura e a indústria é fortalecida pela influência das grandes empresas de capital internacional, políticas incentivadoras, como o Sistema Nacional de Crédito Rural, e a criação de empresas estatais para apoiar o setor, com incentivos fiscais às exportações.

Alguns dados divulgados pelo Sindicato Nacional da Indústria de Produtos para Defesa Vegetal (SINDIVEG), fundado em 1941, acompanham a evolução do setor de agrotóxicos e demonstram o poder de crescimento que este apresentou durante os anos. No Brasil, entre 2011 e 2015 todas as classes de agrotóxicos vinham registrando aumento de suas vendas e importações, decorrente do aumento da demanda desses produtos pelo setor agrícola, a uma taxa próxima de 14% ao ano (Sindiveg, 2015). A tabela 1 mostra o volume de vendas de defensivos agrícolas por classe entre 2011 e 2015.

Tabela 1- Venda de defensivos agrícolas por classe 2011-2015, em bilhões de dólares.

Classe	2011	2012	2013	2014	2015
Herbicidas	2.7	3.1	3.7	3.9	3.1
Inseticidas	3.0	3.6	4.6	4.9	3.2
Fungicidas	2.3	2.5	2.6	2.9	2.9
Acaricidas	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Outros	0.4	0.4	0.5	0.6	0.3
Total	8.5	9.7	11.4	12.2	9.6

Fonte: Adaptado de Sindiveg, 2015

Tabela 2- Importação brasileira de defensivos agrícolas por classe 2011-2015, em mil toneladas.

Classe	2011	2012	2013	2014	2015
Herbicidas	123.2	160.0	237.3	225.2	234.0
Inseticidas	53.6	79.2	112.6	127.5	91.2
Fungicidas	54.4	51.8	53.2	57.6	58.9
Acaricidas	3.0	2.9	3.4	5.4	6.1
Outros	1.9	3.0	1.6	2.3	2.3
Total	236.2	296.8	408.2	418.0	392.5

Fonte: Adaptado de Sindiveg, 2015

Como resultado do desenvolvimento do setor agrícola no Brasil como fonte geradora de recursos financeiros para os proprietários de terras plantadas e indústrias afins, surgiu a necessidade da estruturação de políticas e leis que amparassem a indústria agrícola. Assim, o aparato legal brasileiro relacionado ao tema se formou a partir do Código Florestal (Decreto 23.793) e do Código de Águas (Decreto 24.643), ambos de 1934, do Estatuto da Terra (Lei 4.504), de 1964, e do Novo Código Florestal (Lei 4.771), de 1965. Ele também sofre grande incremento a partir dos anos 80, com a sanção da Lei 6.938/1981, que estabelece a Política Nacional de Meio Ambiente; em 1985, a Lei 7.347 que disciplina a ação civil pública como instrumento de defesa do meio ambiente; com a Constituição de 1988, que dedica um capítulo específico ao meio ambiente; e, em 1991, com a Lei de Política Agrícola (Lei 8.171) (Bianchini e Medaets, 2013).

Os agrotóxicos, que até então eram regulados por portarias ministeriais no Brasil, passaram finalmente a ser disciplinados pela Lei n.º 7.802/89, conhecida como “Lei dos Agrotóxicos” regulamentada pelo Decreto n.º 4.074, de 2002, o que representou um avanço no controle dessas substâncias (Bianchini e Medaets, 2013). Nela constam as diretrizes para produção, disposição de rótulos e embalagens, fiscalização, responsabilidades das indústrias produtoras e até mesmo a definição do termo agrotóxico. Foi um importante marco para a sociedade civil visto que se trata da primeira regulamentação oficial sobre agrotóxicos.

3.2 Definição, classificação e utilização de agrotóxicos

Agrotóxico, defensivos agrícolas, pesticidas, praguicidas, remédios de planta e veneno, essas são algumas das inúmeras denominações relacionadas ao grupo de substâncias químicas utilizadas no controle de pragas (animais e vegetais) e doenças de plantas (Loiola, 2007). Durante a Segunda Guerra Mundial muitos desses compostos foram utilizados como armas químicas, e somente após o início da Revolução Verde, quando a agricultura deixou de ser utilizada apenas para consumo próprio do agricultor, é que amplificaram seu uso no setor agrícola.

A nomenclatura correta para essa gama de produtos é motivo de muita discussão, a qual, de acordo com os interesses de grupos envolvidos, pode dar-lhes conotações muitas vezes adversas ao sentido real (Loiola, 2007). De acordo com a Lei Federal nº 7.802 de 11/07/89, regulamentada através do Decreto 98.816, no seu Artigo 2º, Inciso I, define o termo agrotóxicos como:

"Os produtos e os componentes de processos físicos, químicos ou biológicos destinados ao uso nos setores de produção, armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas nativas ou implantadas e de outros ecossistemas e também em ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora e da fauna, a fim de preservá-la da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores do crescimento."

A *Food and Agriculture Organization* (FAO), programa da Organização das Nações Unidas (ONU) responsável pelas áreas de agricultura e alimentação, define os agrotóxicos como sendo:

"Qualquer substância, ou mistura de substâncias, usadas para prevenir, destruir ou controlar qualquer praga, incluindo vetores de doenças humanas e animais, espécies indesejadas de plantas e animais, causadoras de danos durante (ou interferindo na) a produção, processamento, estocagem, transporte ou distribuição de alimentos, produtos agrícolas, madeiras e derivados, ou que deva ser administrada para controle de insetos, aracnídeos e outras pestes que acometem os corpos de animais de criação(Loiola, 2007)."

Os agrotóxicos são geralmente comercializados em formulados pelos fabricantes como concentrados emulsionáveis ou partículas sólidas. A parte ativa de um formulado de agrotóxico é conhecida como o ingrediente ativo e muitas formulações comerciais precisam ser diluídas com água antes do uso para melhorar a retenção e absorção de agrotóxicos pelas folhas ou ramos (Tadeo, 2008).

Estudos comprovam os efeitos nocivos dos agrotóxicos, que podem contaminar os alimentos, o meio ambiente e causar danos à saúde humana (Castro Neto *et al.*, 2010), sendo que "a contaminação química associada aos processos produtivos se caracteriza como um dos mais complexos problemas de saúde pública e ambiental no país" (Peres, 2009). Dessa forma, o termo agrotóxico passou a ser utilizado no Brasil, para denominar os venenos usados na agricultura, alertando a toxicidade desses produtos químicos ao meio ambiente e à saúde humana (Araújo *et al.*, 2007, Peres *et al.* (2007).

Os agrotóxicos podem ser classificados de diversas formas, dentre elas a partir de seus grupos controladores (vide tabela 3). Os mais utilizados são os inseticidas, os herbicidas e os fungicidas. Porém existem os rodenticidas, nematicidas, fumigantes, moluscicidas, acaricidas, formicidas, piolhidas, larvicidas, entre outros (Andrei, 2005; Levigard, 2001; Larini, 1999). Dentre eles os inseticidas são os principais agentes de intoxicação (Andrade, 1995).

É possível, também, classificá-los segundo o seu grau de toxicidade para o ser humano, baseando-se na Dose Letal 50 (DL 50), que significa a quantidade de produto suficiente para causar a morte da metade das cobaias em teste. Essa quantidade é expressa em miligramas de princípio ativo por quilogramas de peso vivo - vide tabela 4.

Tabela 3- Classificação dos agrotóxicos segundo organismo-alvo.

Grupo de Pesticidas	Controle
Acaricidas	Ácaros
Avicidas	Aves
Bactericidas	Bactérias
Carrapaticidas	Carrapatos
Columbicidas	Pombos
Formicidas	Formigas
Fungicidas	Fungos
Herbicidas	Ervas Daninhas
Inseticidas	Insetos
Larvicidas	Larvas
Molusquicidas	Moluscos
Nematicidas	Vermes
Piolhidas	Piolhos
Pisticidas	Peixes
Predacidas	Vertebrados
Pugucidas	Pulgas
Rodenticidas	Roedores

Fonte: Melnikov, 1971

Tabela 4- Classificação toxicológica dos agrotóxicos.

Classes	Grupos	DL50 (mg/kg)	Cor da faixa
I	Extremamente tóxicos	≤5	Vermelha
II	Altamente tóxicos	5-50	Amarela
III	Medianamente tóxicos	50-500	Azul
IV	Pouco tóxicos	50-5000	Verde

Fonte: adaptado de Brasil (2005,1998); Macedo (2002); Peres e Moreira (2003).

No final da década de 1930 os primeiros agrotóxicos foram sintetizados na Alemanha com o objetivo de serem usados como arma química para Segunda Guerra Mundial (Levigard, 2001). Após o fim da guerra os agrotóxicos e adubos sintéticos passaram a ser utilizados para reconstrução dos países destruídos, além de servirem como suporte para o crescimento populacional. O uso desses compostos tinha intuito de aumentar a produção agrícola, gerando expectativas na área agrícola mundial em torno de aumento de produtividade e rentabilidade nas lavouras (Mouro Filho e Santos, 2008). Aos poucos, a utilização de agrotóxicos e a modernização da agricultura foram se difundindo para os países em desenvolvimento.

De acordo com Alves Filho (2002), somente na década de 60 os agrotóxicos começaram a ser introduzidos no Brasil para controle de vetores nas áreas de saúde pública. A partir da década de 70, houve um aumento significativo no uso de pesticidas no Brasil, que foram incluídos na categoria de fertilizantes químicos.

A princípio, a utilização de agrotóxicos parecia uma solução rápida e eficaz para o controle de pragas e doenças, além de favorecer a intensificação da produção agrícola, o que gerou grande dependência do setor por esses produtos (Andrade, 1995).

O uso indiscriminado desses produtos químicos nas últimas décadas tem gerado uma série de prejuízos em relação à saúde humana e meio ambiente em todo o mundo (Rangel *et al.*, 2011).

Aproximadamente dois terços dos agrotóxicos existentes são voltados para o uso agrícola com a finalidade de suprir perdas de produtividade geradas pelo desgaste do solo (uso excessivo do mesmo sem rotação de culturas) (Rangel *et al.*, 2011).

O Brasil ocupa posição de destaque entre os países em desenvolvimento em relação ao mercado mundial de agrotóxicos, consumindo a metade do que se consome na América Latina, o que está diretamente ligado à área plantada brasileira, equivalente 60 milhões de hectares, cerca de 7% do território nacional (Peres *et al.*, 2007; Levigard, 2001).

A agricultura brasileira usa agrotóxicos a fim de compensar entraves dos processos produtivos, tornando-o hoje o país com maior consumo de agrotóxicos no mundo, 19% da demanda mundial (500 mil toneladas), seguido pela União Europeia com 12%. Entretanto, apenas essa análise é simplista, visto que a população brasileira também figura entre as maiores do mundo – 5º no ranking mundial com cerca de 210 milhões de habitantes. Olhando corretamente em proporção de área cultivada, o Japão faz uso de oito vezes mais defensivos agrícolas, a União Europeia seis vezes. Por isso é importante ressaltar a necessidade da análise completa de volume per capita para esses compostos (Unesp, 2015).

3.3 Impactos ambientais no uso de agrotóxicos

Segundo Spadotto (2006), "O uso frequente, e muitas vezes incorreto, de agrotóxicos pode causar a contaminação dos solos, da atmosfera, das águas superficiais e subterrâneas, dos alimentos, apresentando, conseqüentemente, efeitos negativos em organismos terrestres e aquáticos e intoxicação humana pelo consumo de água e alimentos contaminados, assim como o risco de intoxicação ocupacional de trabalhadores e produtores rurais."

O uso indiscriminado de agrotóxicos, assim como o descarte e a lavagem inadequada das embalagens desses produtos, resulta em graves problemas ambientais, além de causar forte impacto à saúde pública (Almussa e Schmidt, 2009). Segundo Levigard (2001), a exposição exagerada do homem aos agrotóxicos implica elevadas taxas de intoxicação, podendo levar à morte.

Além do perigo causado aos homens, o meio ambiente também sofre conseqüências de tal exposição, como contaminação do solo, água e até mesmo extinção de espécies, o que acarreta no desequilíbrio das cadeias alimentares, quer seja por acúmulo nos segmentos bióticos ou abióticos (Peres *et al.*, 2007).

Sabe-se que menos de 10% dos agrotóxicos pulverizados atingem seu alvo, sendo 90% dissipados para o meio ambiente (Alves Filho, 2002). Apesar da aplicação direta, os pesticidas seguem diferentes rotas no meio ambiente, tendo como destino final o solo.

A contaminação dos lençóis freáticos subterrâneos por agrotóxicos é decorrente de alguns fatores, dentre eles podemos citar a aplicação direta, a percolação da água, processo de arrasto mecânico de agrotóxicos e a volatilização dos compostos aplicados nos cultivos.

No entanto, essa contaminação também pode ocorrer devido a intercomunicação dos sistemas hídricos, podendo se propagar para áreas distantes através do ar e da água (Brigante, 2002; Veiga *et al.*, 2006). A falta de conhecimento de agricultores e o uso inadequado de agrotóxicos levam a uma forte degradação nos ecossistemas, o que estimula processos erosivos, empobrecendo o solo e reduzindo a produtividade, por exemplo, com excesso de dosagem dos produtos, falta de equipamentos de proteção individual (EPIs), aplicadores em condições precárias que aumentam a volatilidade e dispersão do produto (Veiga, 2007).

3.4 Glifosato

Glifosato é o nome comercial para o composto N-((fosfonometil) glicina), segundo nomenclatura da IUPAC (Veliniet *al.*, 2009). A Figura 1 representa sua fórmula estrutural. O Glifosato é o herbicida mais utilizado em todo mundo, pertencente à classe dos organofosfatos – herbicidas de contato. Ele é utilizado para o controle de ervas daninhas anuais e perenes em diversas culturas: arroz irrigado, maçã, milho, café, soja, fumo, algodão (Amarante Júnior *et al.*, 2002). Trata-se de um herbicida pouco tóxico (Classe IV – vide tabela 4), mas de alta periculosidade ambiental. O glifosato possui várias formulações comerciais, destacando comercialmente o produto Roundup® da empresa Monsanto – com 30% do mercado mundial.

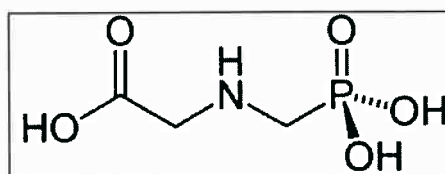


Figura 1 - Fórmula estrutural do glifosato. Fonte: Adaptado de Neto, 2009.

A ação desse herbicida ocorre nos vários sistemas enzimáticos das plantas daninhas de folha larga, inibindo o metabolismo de aminoácidos. As plantas expostas e não resistentes, natural ou geneticamente através da transgenia, a essa substância morrem lentamente em poucos dias ou semanas (Amarante Junior *et al.*, 2002).

O glifosato possui grande capacidade de adsorção no solo. A decomposição do glifosato no solo acontece principalmente através da biodegradação, realizada por microrganismos presentes na terra. Em virtude da alta adsorção pelas partículas do solo, o glifosato possui baixa mobilidade, o que restringe sua lixiviação para águas subterrâneas e, conseqüentemente, possui baixo risco de contaminação da água. No entanto, a erosão do solo pode acarretar na contaminação do ambiente aquático (Araújo *et al.*, 2008). Em relação às águas superficiais, o escoamento de agrotóxicos causado pela água da chuva, carrega essas substâncias até rios, córregos, lagos e açudes; sendo responsáveis por inúmeros casos de mortalidade da fauna aquática (Veiga *et al.*, 2006). O principal metabólito desse agrotóxico, o ácido aminometilfosfônico (AMPA) é degradado em taxas mais lentas, o que pode acarretar na contaminação de águas e fauna aquática.

3.5 O mercado de herbicidas e sua legislação

Os herbicidas a base de glifosato são registrados em mais de 130 países, aprovados para aplicação em mais de 100 diferentes culturas (Velini *et al.*, 2009). Atualmente, este setor movimenta USD 54,6 bilhões no mundo, sendo também parte relevante dentro dos custos de produção agrícola, cerca de 30%. No Brasil, o agronegócio representa 21,5% do PIB, ou seja, 387 bilhões de dólares, com tendências de crescimento de 2% a.a., sendo o glifosato aplicado em mais de 80 milhões de hectares no país, totalizando venda anual de 151 milhões de litros no Brasil (Conab, 2015). Em 2018, o Projeto de Lei PL 6.299/2002, do, até então, senador Blairo Maggi (Partido Progressista) voltou a ser discutido e votado nas instâncias parlamentares brasileiras, sendo conhecido como a “nova lei dos agrotóxicos”. A tabela 5 compara como funciona atualmente a lei e qual seria o novo cenário com a aprovação do novo projeto (Globo Rural Brasil, Junho 2018).

A bancada ruralista argumenta que o projeto de lei trará rapidez para a aprovação de novos produtos químicos agrícolas no Brasil, onde atualmente o entrave burocrático causa atrasos em relação ao resto do mundo.

Por outro lado, representantes da sociedade civil e ONGs ambientalistas, apontam o projeto de lei como extremamente nocivo à saúde humana e meio ambiente, apenas atrelado a interesses econômicos dos grandes agricultores. (Globo Rural Brasil, Junho 2018). Pode-se afirmar que o projeto, que agora voltou para aprovação do Senado, facilita ainda mais o uso indiscriminado e abranda a regulamentação em cima de agrotóxicos, incluindo os herbicidas.

Hoje 30% dos ingredientes ativos presentes nos defensivos agrícolas no Brasil são proibidos na Europa (MAPA, 2018). Isso se deve ao fato de os países europeus possuírem leis ainda mais rigorosas, que incluem, por exemplo, proibições de aplicações por aviões e fiscalização de órgãos a nível municipal.

Tabela 5 – Comparação da atual regulamentação e PL 6.299/2002.

	<i>Atual Regulamentação Brasileira</i>	<i>Após PL 6.299/2002</i>
Aprovação	IBAMA (meio ambiente), ANVISA (saúde humana), MAPA (agricultura).	Comissão Técnica Nacional de Fitossanitários (CTNFito – Ministério da Agricultura).
Fiscalização	União, estados e municípios.	Apenas União.
Propaganda	Obrigatória informação dos riscos.	Sem regras específicas, voltada para o agronegócio.
Tempo de aprovação	8 a 14 anos.	Estimativa de 2 a 3 anos.

Fonte: adaptado de Globo Rural Brasil (2018).

4 TRATAMENTO DE EFLUENTES NA PRODUÇÃO DE HERBICIDAS

A água é um dos recursos naturais mais importantes da Terra, sendo imprescindível para a geração e manutenção de todas as formas de vida do planeta. O volume total de água na Terra é estimado em 1,34 bilhões de km³, mas somente 2,7% deste valor correspondem à água doce, que pode ser encontrada congelada nos polos (cerca de três quartos) ou armazenada em depósitos subterrâneos. Devido a problemas de distribuição geográfica irregular e de má conservação da qualidade dos recursos hídricos, aproximadamente 1,1 bilhão de pessoas no mundo sofrem com a falta de água para necessidades básicas e 2,4 bilhões não dispõem de programas de tratamento de água (Pereira e Freire, 2005). O Brasil pode ser considerado um país privilegiado em termos de disponibilidade hídrica por possuir aproximadamente 12% da água doce disponível no mundo (Pereira e Freire, 2005).

Segundo Peralta-Zamora *et al.* (1997), embora exista uma preocupação universal por evitar episódios de contaminação ambiental, estes eventos continuam acontecendo, principalmente por que grande parte dos processos produtivos são intrinsecamente poluentes. Freire *et al.* (2000), completa afirmando que ao longo das décadas, a atividade industrial tem produzido rejeitos líquidos, gasosos e sólidos nocivos ao meio ambiente. Substâncias químicas presentes na atmosfera, principalmente compostos organoclorados voláteis produzidos pelo homem, têm colocado em risco a vida na terra através da destruição da camada de ozônio. Da mesma forma, processos industriais que utilizam grandes volumes de água contribuem significativamente com a contaminação dos corpos d'água, principalmente pela ausência de sistemas de tratamento para os grandes volumes de efluentes líquidos produzidos.

Com exceção do volume de água incorporado ao produto e da perda por evaporação, a elevada demanda hídrica possui como consequência direta a formação de grandes volumes de efluentes industriais (Giordano, 2004). Além disso, Grubba (2013) *apud em Imhoff* (1998) acrescenta que o destino final de qualquer efluente urbano é o encaminhamento a um corpo de água, e em consequência desse lançamento é que surgem os inconvenientes.

A poluição hídrica pode ser definida como qualquer alteração física, química ou biológica da qualidade de um corpo hídrico, capaz de ultrapassar os padrões estabelecidos para a classe, conforme o seu uso preponderante. (Giordano, 2004)

Segundo Giordano (2004), a preocupação crescente com a degradação ambiental, tem conduzido a inúmeros estudos e ao desenvolvimento de tecnologias que possibilitam a otimização operacional e redução do potencial poluidor das atividades industriais sobre os ecossistemas naturais. Algumas das medidas prioritárias são: a redução de perdas no processo, incluindo a utilização de processos mais modernos, redução do consumo de água incluindo as lavagens de equipamentos e pisos industriais e a redução de perdas de produtos ou descarregamentos desses ou de matérias-primas na rede coletora; e a manutenção dos equipamentos e máquinas para a redução de perdas por vazamentos e desperdício de energia. Após a otimização do processo industrial, o restante pode ser controlado utilizando-se sistemas de tratamento de efluentes líquidos.

Conforme Grubba (2013) apud em Imhoff (1998), a finalidade do tratamento dos efluentes é manter a qualidade dos corpos hídricos. Logo, a decisão pelo processo de tratamento a ser empregado deve estar atrelada, em primeiro lugar, às condições do curso de água receptor. Giordano (2004) ainda complementa que a configuração e metodologia aplicadas a um sistema de tratamento de águas residuais devem levar em consideração a caracterização do efluente; a vazão produzida; a qualidade desejável para o efluente e o lodo gerados, conforme a legislação ambiental vigente; os custos de investimento e operação; a segurança operacional, considerando riscos de vazamentos; as características socioambientais no local da indústria; e em muitos casos a possibilidade de reaproveitamento do efluente tratado.

Existem diversas etapas no tratamento de efluentes nas indústrias agroquímicas, desde a remoção física dos poluentes, passando por processos químicos e podendo ser finalizados por refinamentos biológicos.

Os métodos físicos de tratamento abrangem a remoção de sólidos de dimensões relativamente grandes, de sólidos de matéria orgânica em suspensão, areias e lipídeos (Mendes *et al.*, 2005)

Já os métodos químicos são utilizados para remover material coloidal, cor e turbidez, odor, ácidos, álcalis, metais pesados e óleos. A neutralização de despejos industriais pode ser necessária, não só para se evitar o lançamento de águas ácidas ou alcalinas no corpo de água receptor, mas também, como medida necessária para proteção. Os processos físico-químicos permitem uma remoção parcial de sólidos totais, entretanto os reagentes químicos empregados são de custos elevados e a remoção de sólidos dissolvidos é bastante reduzida, sendo esta realizada pelos processos biológicos. (Mendes *et al.*, 2005)

Por fim, os processos biológicos dividem-se em aeróbios e anaeróbios. Os sistemas biológicos de tratamento de resíduos devem promover a remoção da matéria orgânica, ou seja, a redução da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) do resíduo a ser tratado, e, se possível, a degradação de compostos químicos orgânicos de difícil degradação (recalcitrantes). Além disso, é de extrema importância o fornecimento de um efluente em condições que não afetem o equilíbrio do sistema receptor final. (Mendes *et al.*, 2005)

Dentre os vários segmentos produtivos que podem degradar a qualidade da água, podem-se citar as indústrias de herbicidas devido a sua toxicidade e potencialidades carcinogênicas e mutagênicas.

Os efluentes das indústrias de fabricação de herbicidas, assim como os efluentes provenientes do uso dessas substâncias no campo, podem contaminar seus corpos receptores se não seguirem os padrões previstos pela lei (n.º 7.802/89 que regulamenta os agrotóxicos) e, portanto, gerar uma degradação ambiental criminoso. Deste modo, a necessidade de minimizar o impacto que efluentes causam no meio ambiente tem sido o fator motivador do desenvolvimento ou aprimoramento de métodos eficazes de degradação desses compostos.

Segundo Pawlowsky *et al.* (1997), o tratamento de efluentes líquidos realizado nas unidades de fabricação de herbicidas é bastante complexo, uma vez que os processos de produção das plantas industriais diferenciam-se muito entre si, tanto pelos princípios ativos a serem transformados quanto pelos processos envolvidos. Assim, mesmo se houvessem unidades que fabricassem os mesmos produtos finais, em função da tecnologia de produção e das condições de operação, dificilmente se teriam águas residuais semelhantes.

Pawlowsky *et al.* (1997) ainda acrescentam que os efluentes gerados na fabricação de herbicidas contêm os princípios ativos e solventes que formaram o produto final, subprodutos gerados no processo, intermediários que podem ser reutilizados ou vendidos, além de outros resíduos líquidos e sólidos que são constituídos de materiais orgânicos ou inorgânicos, todos poluentes e de grau de toxicidade variável.

Devido à complexidade da composição desses efluentes, são necessárias associações de diversos níveis de tratamento para a obtenção das qualidades requeridas pelos padrões de lançamento. A escolha do processo de tratamento a ser utilizado deve considerar os custos operacionais e de investimento (energia requerida, produtos químicos, mão-de-obra, manutenção, controle analítico e geração de resíduos), área disponível para a implantação do tratamento, o clima, a legislação vigente, a classe do corpo receptor, proximidade de residências, direção de ventos, estabilidade do terreno, assistência técnica e facilidade de controle operacional (Giordano, 2003).

De acordo com Neto (2009), os processos físico-químicos clássicos como a sedimentação, a filtração, a centrifugação, a flotação e a adsorção em carvão ativado são métodos eficientes na remoção de seus contaminantes, porém apresentam como desvantagem o fato de serem metodologias apenas de transferência de fase do material.

Já os tratamentos biológicos, oxidativos avançados, eletroquímicos e de ozonização, além de transferirem o poluente de fase também realizam a degradação do mesmo a compostos inertes. Segundo Clara *et al.* (2005), conforme citado por Roqueto (2012), os processos biológicos são os mais utilizados porque permitem o tratamento de grandes volumes, conseguem alcançar altas taxas de remoção de matéria orgânica e os custos são relativamente baixos.

Entretanto, alguns compostos possuem níveis de toxicidade elevados em determinadas concentrações ou não são biodegradáveis, como por exemplo, fenóis, herbicidas, solventes, produtos químicos domésticos, medicamentos e outros. Para estes casos nos quais existe a ineficiência frente ao tratamento biológico, os processos oxidativos avançados (POA) se apresentam como uma alternativa eficaz na descontaminação/degradação de efluentes com carga de poluentes tóxicos.

A figura 2 representa o diagrama de blocos do processo utilizado para o tratamento dos efluentes de uma indústria agroquímica, onde:

EEL – Estação elevatória;

SDO – Separador de óleo;

ARS – Área de armazenamento de resíduo;

TQE – Tanque de equalização;

TQA – Tanque de aeração;

TQC – Tanque clarificador;

TQL – Tanque de lodo;

LDS – Leitos de secagem;

ATC – Aterros credenciados.

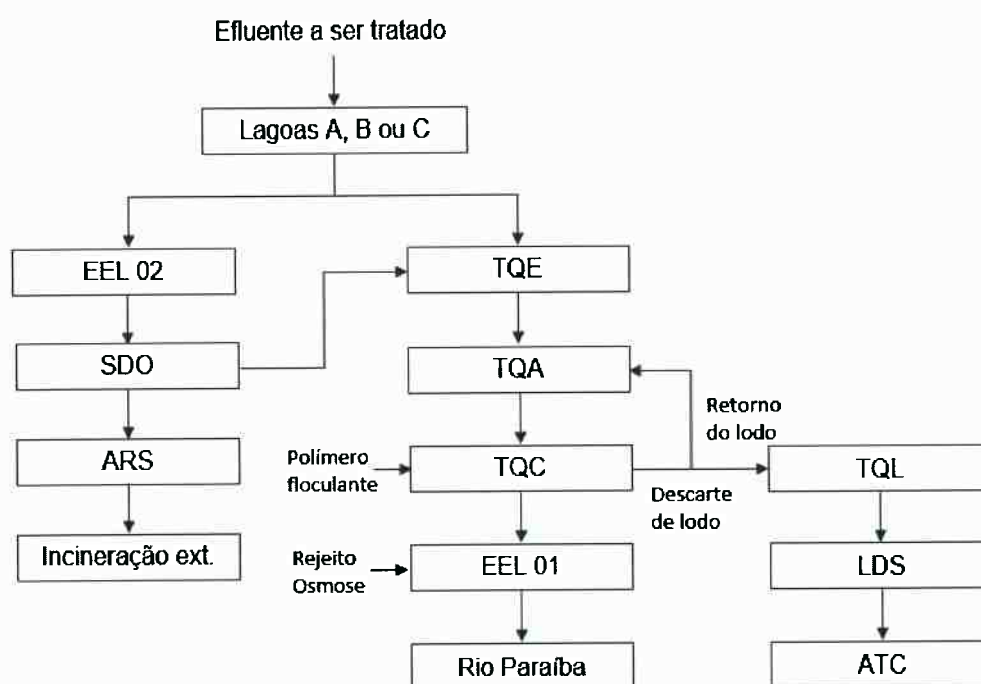


Figura 2 - Diagrama de blocos do processo de tratamento de efluentes convencionais de indústria agroquímica generalizada. Fonte: adaptado da empresa Monsanto, 2017.

4.1 Processos oxidativos avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) têm se destacado como uma excelente alternativa para tratar efluentes contendo herbicidas, bem como outros compostos orgânicos. Os POA caracterizam-se pela geração de espécies fortemente oxidantes, principalmente radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), capazes de promover rapidamente a degradação de vários compostos poluentes em gás carbônico e água (Nogueira *et al.*, 2007). São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independentemente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos numa matriz sólida (Jardim e Teixeira, 2004). São uma tecnologia que visa à mineralização dos poluentes orgânicos de modo a transformá-los em substâncias inofensivas ou inertes, como dióxido de carbono, água e compostos inorgânicos diferentemente dos métodos que envolvem apenas separação de fases. Estes métodos são responsáveis pela modificação estrutural química dos poluentes pela atuação de espécies altamente oxidantes, geralmente na forma radicalar (Marmitt *et al.*, 2010).

Os radicais hidroxila apresentam um alto potencial de redução, menor apenas do que o do flúor. Eles são capazes de reagir com praticamente todos os compostos orgânicos, degradando-os e resultando em sua completa mineralização, obtendo como produtos CO_2 e H_2O e íons inorgânicos provenientes de heteroátomos ou na formação de produtos orgânicos menos complexos e mais biodegradáveis (de Olival, 2011, apud Pignatello, 1992). A tabela 6 abaixo mostra os potenciais de redução de alguns oxidantes.

Tabela 6 - Potenciais de redução de alguns oxidantes.

Espécies	Potencial de redução (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Átomo de oxigênio	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical perhidroxila	1,70

Fonte: de Souza (2011, apud Poyatos *et al.*, 2010)

Quando os efluentes são submetidos à tratamentos de POA, o resultado é a mineralização completa ou parcial dos poluentes em água, CO₂ e compostos inorgânicos, ou seja, a transformação dos poluentes em produtos menos tóxicos, conforme reação representada na figura 3 (de Souza, 2011).

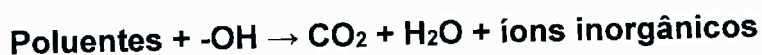


Figura 3 – Reação de processo oxidativo avançado. Fonte: de Souza, 2011.

Os processos oxidativos avançados apresentam uma série de vantagens, segundo Jardim e Teixeira (2004), como a mineralização do poluente e não somente a transferência de fases; são usados para compostos refratários a outros tratamentos; transformam produtos refratários em compostos biodegradáveis; podem ser usados com outros processos (pré e pós-tratamento); tem forte poder oxidante e cinética de reação elevada; geralmente não necessitam um pós-tratamento ou disposição final; em quantidades suficientes, mineralizam o contaminante e não formam subprodutos; normalmente melhoram as qualidades organolépticas da água tratada; em muitos casos consomem menos energia, acarretando menor custo; e possibilitam tratamento *in situ*.

Os radicais hidroxila podem ser gerados através de reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O₃) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO₂) e óxido de zinco (ZnO) e irradiação ultravioleta (UV). Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos. Os principais sistemas de POA são apresentados na figura 4 (Jardim e Teixeira, 2004, apud Mansilla *et al.*, 1997).

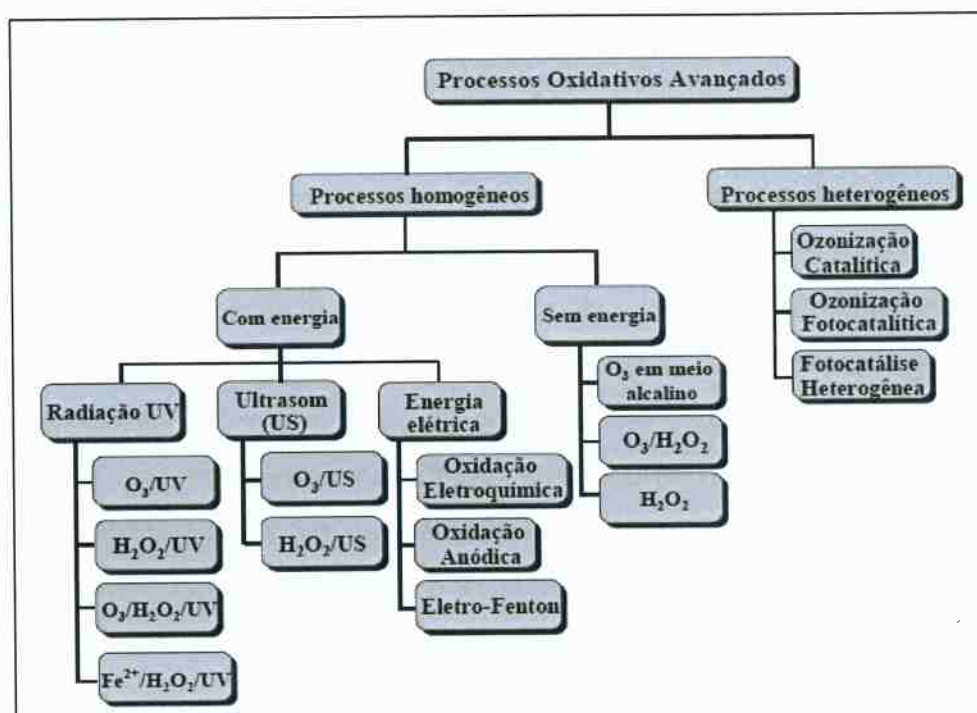


Figura 4 - Classificação dos processos oxidativos avançados. Fonte: de Souza, 2011 (apud Poyatos *et al.*, 2010)

Na tabela 7 abaixo estão relacionados alguns Processos Oxidativos Avançados e suas principais vantagens e desvantagens.

Tabela 7 – Vantagens e desvantagens dos processos oxidativos avançados.

PROCESSO	VANTAGEM	DESVANTAGEM
Fenton/Fenton Modificado	Baixa exposição humana Cinética rápida	Adição de catalizador ou alteração de pH
Ozonização	Geradores de ozônio comerciais Cinética rápida	Consumo de energia elétrica Corrosão das instalações
Fotoativados	Apresentam eficiência maior que os não fotoativados	Adição de catalizador ou alteração de pH Consumo de energia elétrica Turbidez
Fotocatálise	Sem consumo de reagentes Baixa exposição humana	Manutenção dos reatores Consumo de energia elétrica Turbidez

Fonte: Adaptado de Locatelli, 2011

4.2 Tratamento biológico

No tratamento biológico os microrganismos, principalmente bactérias, degradam a matéria orgânica presentes nos efluentes líquidos transformando-a em gases ou sólidos sedimentáveis (Sabbag, Rodrigues e Picchi, 2006). Assim, o produto desse tratamento é mais estável, com aspecto mais claro, com significativa redução de microrganismos e uma menor concentração de matéria orgânica, reduzindo riscos de poluição ambiental e contaminação de rios e lagos. Este processo é dividido em dois tratamentos, o tratamento anaeróbico, que ocorre na ausência de oxigênio molecular, e o tratamento aeróbico, que requerem oxigênio molecular (Giordano, 2004). No tratamento anaeróbico bactérias levam à formação de CO_2 e CH_4 e cujo aceptor de elétrons pode ser uma das espécies NO_3^- ou SO_4^{2-} ; enquanto no tratamento aeróbico bactérias e fungos requerem oxigênio molecular para formar CO_2 e H_2O (Giordano, 2004).

Trata-se da técnica mais utilizada para tratamento de efluentes, devido às vantagens relacionadas abaixo:

- Baixo custo de implantação e operação;
- Versatilidade na oxidação de um grande número de poluentes orgânicos;
- Possibilidade de tratar grandes volumes;
- Necessidade de pouco espaço de construção;
- Baixo impacto em ambientes urbanos;
- Baixa geração de lodo;
- Geração de biogás.

A principal aplicação do tratamento biológico ocorre para remoção de matéria orgânica presente nos rejeitos industriais, que pode ser medida na forma de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) ou carbono orgânico total (COT); sendo que o tratamento por lodo ativado talvez seja o sistema mais versátil e eficiente. Este sistema, desenvolvido no início do século XX, na Inglaterra, opera com pouco substrato auxiliar sendo capaz de remover a toxidade aguda num menor tempo de aeração e é utilizado nos mais diversos tipos de efluentes, inclusive no tratamento de esgotos sanitários (Bitton, 1994).

Apesar de suas vantagens, e embora esse tratamento seja muito utilizado, principalmente devido a seu baixo custo, nesses processos podem haver dificuldades operacionais relacionadas às condições ambientais, uma vez que há uma pequena faixa de pH e temperatura na qual o sistema biológico é ativo, e às características do efluente, uma vez que o processo é sensível a elas, como por exemplo a presença de materiais tóxicos e não biodegradáveis (Hidaka *et al.*, 1989; Lu *et al.*, 1995). Além disso, o processo gera grande quantidade de biomassa ao longo do tempo.

De acordo com Pawlowsky *et al.* (1997), a utilização desse tratamento na fabricação de herbicidas é mais complexa, pois os processos variam de unidade para unidade e de princípio ativo para princípio ativo. Logo, mudam-se as condições de operação e a tecnologia de produção.

4.3 Tratamento por tecnologias eletroquímicas

Segundo Huitle *et al.*, 2008 citado em Lutterberck, 2010, nos últimos 10 anos o tratamento de efluentes líquidos por tecnologias eletroquímicas tem sido amplamente desenvolvido para seu uso alternativo na remediação das águas residuais. A maior vantagem é a sua compatibilidade ambiental, devido ao fato de que seu principal reagente, o elétron, é um reagente limpo. Outras vantagens estão relacionadas à sua versatilidade, alta eficiência energética e receptividade de automação e segurança. As estratégias eletroquímicas incluem tanto o tratamento de efluentes e resíduos, quanto o desenvolvimento de novos processos ou produtos, com efeitos menos nocivos, muitas vezes denotados com processos integrados de proteção ambiental. As principais tecnologias eletroquímicas atualmente disponíveis para o tratamento de efluentes estão representadas na figura 5.



Figura 5 - Tecnologias Eletroquímicas. Fonte: Adaptado de HUITLE et al., 2008 apud Lutterberck, 2010

Os próximos capítulos trazem uma revisão mais completa de uma dessas tecnologias eletroquímicas, a eletrofloculação.

5 ELETROFLOCULAÇÃO

Durante o século XX foram iniciados alguns estudos com plantas piloto de eletrofloculação (EF), entretanto a complexidade das etapas que envolviam processos hidrodinâmicos acoplados a sistemas eletroquímicos levou a maioria deles ao abandono. Atualmente, os fenômenos relacionados aos processos de coagulação/floculação por meios eletroquímicos já são bem conhecidos, possibilitando muitos pesquisadores a desenvolver processos de tratamento utilizando reatores eletroquímicos para a descontaminação de diversos tipos de efluentes industriais. Estes processos ocorrem no interior de um reator eletroquímico na vizinhança dos eletrodos, onde ocorrem as reações de coagulação (Borba, 2010).

A EF é também conhecida como eletrocoagulação (EC) e eletroflotação (EFL) (Borba, 2010).

Carvalho (2015) ainda afirma que este tratamento eletroquímico se revela um processo altamente eficiente para remoção de matéria suspensa em efluentes, utilizando equipamentos simples e compactos para o controle e a operação do processo, e os resultados são positivos na maioria dos experimentos.

De acordo com os autores Holt (2002) e Mollah *et al.* (2011), a eletrofloculação é um processo que envolve a geração de coagulantes "in situ" pela dissolução de íons ferro e/ou alumínio a partir, respectivamente, de eletrodos de ferro e alumínio pela ação da corrente elétrica aplicada a esses eletrodos. Para o alumínio, a geração de coagulantes "in situ" e hidróxidos metálicos ocorre no anodo e as bolhas de gás hidrogênio no catodo, conforme a figura 6.

Segundo Belan (2014), o processo acontece em um reator que funciona como uma célula eletrolítica, onde dois eletrodos do mesmo metal são interligados em paralelo e permanecem em contato com o efluente. Uma corrente é aplicada a eles, gerando reações de oxirredução entre ambos. De um lado, o eletrodo que sofre oxidação (ânodo) gera os íons positivos do metal que coagulam os colóides do efluente. Do outro lado, no eletrodo que sofre redução (cátodo), há a geração de bolhas de gás hidrogênio (H_2) que auxiliam na floculação e flotação de partículas, cujas quais capturam ou envolvem os flocos formados arrastando partículas e impurezas em suspensão no meio até superfície, clarificando o efluente. Além disso, em certas faixas de pH os íons formam hidróxidos metálicos pouco solúveis em água. Esses compostos detêm cargas residuais positivas e interagem com partículas negativas existentes na água formando flocos, aumentando assim a eficiência da retirada de poluentes do efluente.

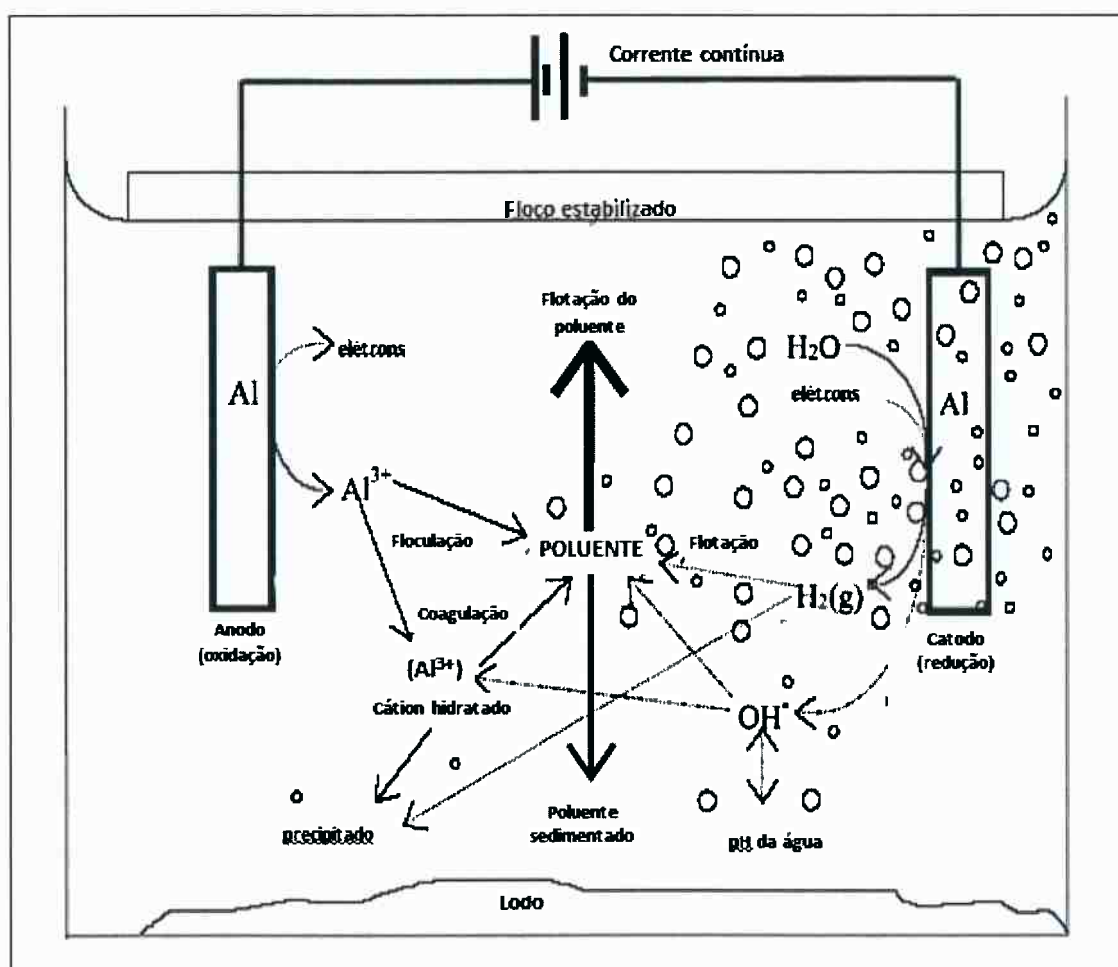


Figura 6 - Interações dentro de um reator de eletrocoagulação. Fonte: Holt (2002).

Silva (2002) citado em Cerqueira (2006) descreve o processo de EF em três grandes etapas:

1. Formação de um agente coagulante através da oxidação do eletrodo de sacrifício (Fe ou Al), ocasionando a neutralização das cargas superficiais, a desestabilização das partículas coloidais e a quebra das emulsões (eletrocoagulação);
2. Aglutinação das partículas desestabilizadas pelos hidróxidos de ferro ou alumínio, que agem como coagulantes naturais, favorecendo a formação dos flocos (eletrofloculação);
3. Geração de microbolhas de oxigênio (O_2) no ânodo e de hidrogênio (H_2) no cátodo, que sobem à superfície, colidindo e sendo adsorvidas pelos flocos, carreando por arraste as partículas e impurezas do meio e promovendo a clarificação do efluente (eletroflotação).

Segundo Mollah *et al.* (2001), o mecanismo da eletrofloculação é altamente dependente da química do meio aquoso, especialmente a condutividade. Além disso, outras características, tais como pH, tamanho da partícula e concentrações dos constituintes influenciam também o processo de eletrofloculação. Consequentemente, a seleção apropriada dos materiais é muito importante, e os mais comuns são o alumínio e o ferro, pois são baratos, eficazes e prontamente disponíveis. Assim, ambos são geralmente utilizados em estudos eletroquímicos.

O cátion gerado na etapa anódica reage com as moléculas de água e depois forma o agente coagulante, que é o responsável pela coagulação e formação de flocos, ou seja, é o maior responsável por remover impurezas do efluente. (Pereira, 2007).

Estes complexos, responsáveis por adsorverem os contaminantes, originando coágulos maiores (flocos), quando presentes em solução aquosa conferem uma característica gelatinosa ao meio. Entretanto, com o aumento do PH, sofrem hidrólise e foram principalmente $Al(OH)_4^-$, que é solúvel, ou seja, não forma os flocos. Assim, o pH ideal para a formação do agente de floculação $Al(OH)_3$ está entre 6,5 e 7,0 (Cerqueira *et al.*, 2011).

O ferro também é oxidado no ânodo, e pode apresentar dois mecanismos para formação hidróxidos de ferro (II) e ferro (III), que são os responsáveis pela coagulação e formação de flocos (Crespihlo & Rezende, 2004 *apud* Fornari, 2007).

Assim como no alumínio, algumas faixas de pH favorecem a formação de diferentes complexos de ferro que podem absorver ou precipitar poluentes, ajudando a tratar o efluente (Barrera-Diaz *et al.*, 2003 *apud* Cerqueira, 2006).

5.1 Reator de eletrofloculação

Segundo Belan, 2014, para o processo de eletrofloculação podem ser utilizados dois tipos de reatores: o monopolar e o bipolar. Reatores em escala maior necessitam de mais eletrodos com arranjos em série ou em paralelo para conseguir atingir o resultado esperado.

Um reator monopolar é considerado uma forma simples de reator e pode apresentar arranjos em paralelo ou em série.

A figura 7 ilustra o arranjo em paralelo. Essa configuração consiste em um par de placas metálicas condutivas fixadas entre dois eletrodos paralelos e uma fonte de potência, na qual o anodo é oxidado e sofre corrosão, enquanto o catodo é reduzido (Rodrigues, 2008).

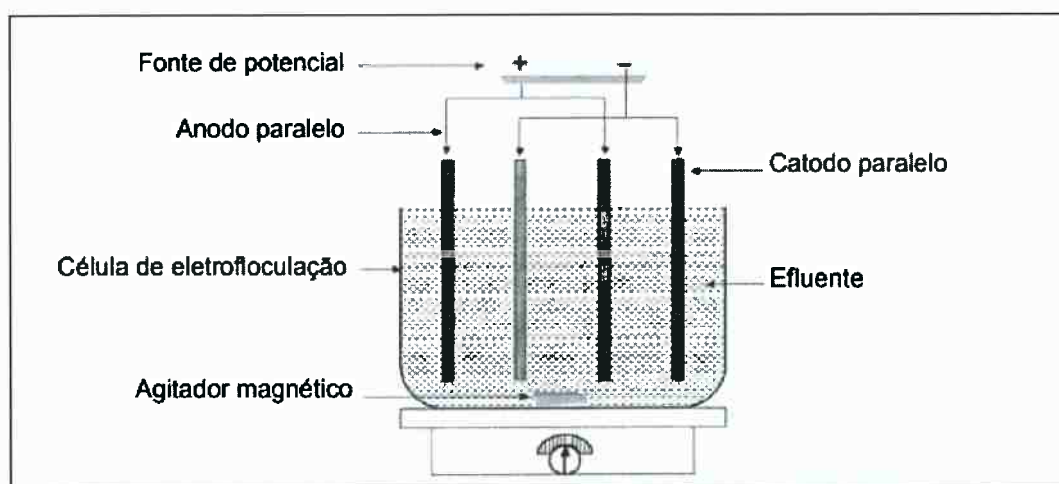


Figura 7 - Reator monopolar em conexões paralelas. Fonte: Adaptado de Mollah *et al.*, 2004.

A figura 8 mostra um reator de eletrofloculação monopolar em série. Esse tipo de arranjo é eletricamente similar a uma célula simples com muitos eletrodos e interconexões, uma vez que cada par de eletrodos de sacrifício (ânodo) está internamente ligado entre si e não possui interligações com os eletrodos externos (Rodrigues, 2008). No arranjo de células em série, uma maior diferença de potencial é exigida para um determinado fluxo de corrente, pois essas células possuem maior resistência. A mesma corrente pode, porém, fluir através de todos os eletrodos. No arranjo em paralelo, a corrente elétrica é dividida entre todos os eletrodos em relação à resistência das células individuais (Mollah *et al.*, 2001).

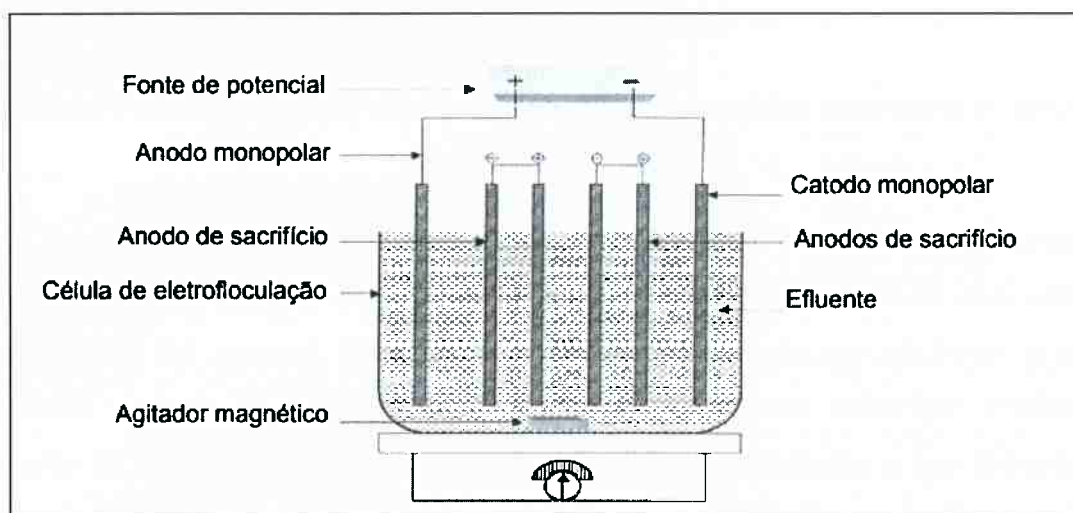


Figura 8 - Reator monopolar em conexões seriadas. Fonte: Adaptado de Mollah *et al.*, 2004.

O reator bipolar utiliza o arranjo em paralelo, onde os eletrodos de sacrifício são colocados entre os dois eletrodos em paralelo (denominadas placas condutoras), sem qualquer conexão elétrica, como mostra a figura 9. Somente os dois eletrodos monopolares são conectados à fonte de energia elétrica, sem interconexão com os eletrodos de sacrifício (Mollah *et al.*, 2004). Assim, quando há passagem de corrente elétrica pela solução, ocorre a bipolarização dos eletrodos de sacrifício, onde cada lado da placa metálica fica com uma carga, oposta ao eletrodo monopolar (Belan, 2014).

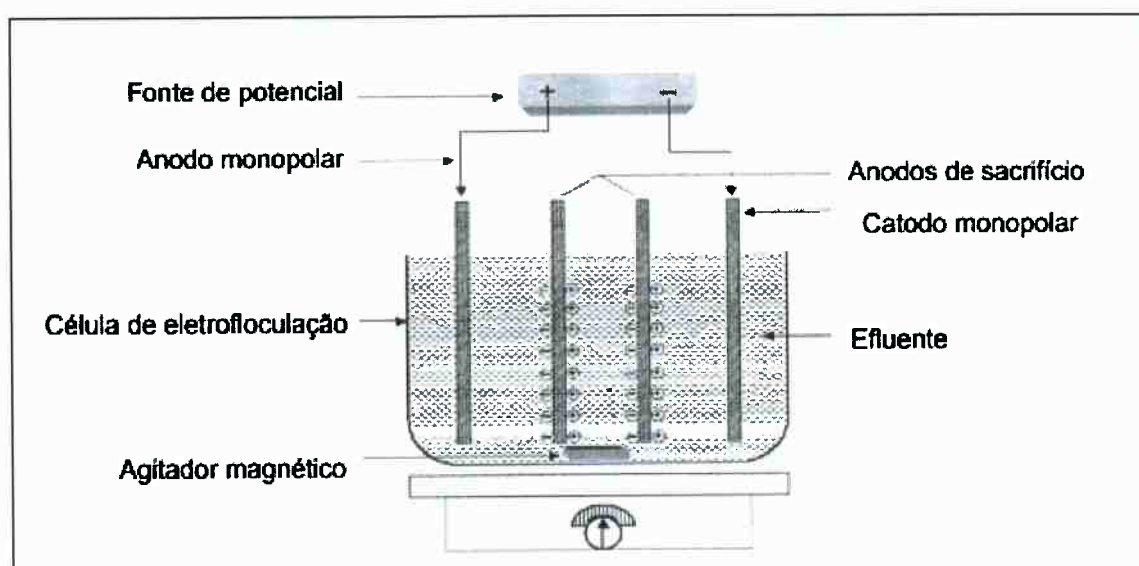


Figura 9 - Reator bipolar em conexões paralelas. Fonte: Adaptado de Mollah *et al.*, 2004.

A maioria dos eletrodos destinados ao tratamento de efluentes é constituída por materiais idênticos, e isso se deve principalmente pelo fato de que eletrodos iguais, feitos de mesmo material, têm mesmo potencial de eletrodo e sofrem desgastes uniformes. Além disso, eletrodos de diferentes materiais implicam na utilização de materiais diferentes dos clássicos ferro ou alumínio, o que torna o custo do reator mais elevado (Silva, 2002 apud Cerqueira, 2006).

Cerqueira *et al.* (2011) diz que a corrente contínua (CC) é amplamente utilizada na eletrofloculação, causando a formação de uma camada impermeável no cátodo e o desgaste oxidativo do ânodo. Isso produz, com o tempo, perdas na eficiência na EF. As limitações no uso da CC podem ser minimizadas pela adição de eletrodos de sacrifício em paralelo na configuração da célula eletrolítica. Além disso, para se reduzir o efeito de passivação do cátodo e aumentar a vida útil do eletrodo, pode-se inverter, manualmente, o sentido da corrente em intervalos regulares de tempo. Assim, o cátodo torna-se ânodo e vice-versa. A corrente alternada (CA) retarda o mecanismo normal do ataque ao eletrodo, que ocorre na CC e, assim, assegura razoável tempo de vida ao eletrodo. (Mollah *et al.*, 2001).

5.2 Parâmetros associados à eletrofloculação.

Os processos de tratamento são elaborados de maneira a alcançar a máxima remoção dos contaminantes com o menor custo operacional. Dessa maneira, é de extrema importância explicitar os parâmetros que influenciam o desempenho do método aplicado (Theodoro, 2010). Com isso, alguns parâmetros importantes devem ser considerados no processo de eletrofloculação para que se obtenha um melhor desempenho da célula eletrolítica, como: condutividade elétrica do efluente, pH, fósforo, teor de glifosato, amônia e agitação.

A condutividade do efluente, ou seja, a capacidade de conduzir corrente elétrica deve ser diretamente proporcional a quantidade de íons condutores presentes no líquido. Como os íons são os responsáveis pela condução da corrente elétrica, pode-se dizer que quanto maior for a concentração deles no efluente, maior será sua capacidade de condução de corrente elétrica e também maior será a possibilidade de ocorrência de reações entre as substâncias presentes no efluente, mostrando-se, assim, um fator positivo que possibilita a redução do consumo energético (Cerqueira, 2006).

A condutividade elétrica pode ser aumentada, adicionando-se ao sistema de tratamento compostos de sais. Em geral, utiliza-se o cloreto de sódio por ser um produto de baixo custo e não ser tóxico; porém, em altas concentrações deste sal, ocorre a liberação de grande quantidade dos íons Cl^- , podendo ocorrer a formação de compostos organoclorados de toxicidade considerável (Theodoro, 2010).

Segundo Chen *et al.* (2000) a eletrofloculação tem a capacidade de neutralizar o pH do efluente, ou seja, ocorre um aumento do pH ao longo do processo quando seu valor inicial é menor que 7 e, do mesmo modo, há a tendência de abaixar o pH quando este estiver inicialmente superior a 9. Theodoro (2010) ressalta a influência do pH sobre a fisiologia das diversas espécies aquáticas que vivem nos corpos receptores e também seu efeito indireto, podendo contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos.

Desta forma, as restrições de faixas de pH são estabelecidas de acordo com a legislação federal, resolução CONAMA nº 430/2011, Art. 16, relata que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que o pH esteja entre 5 e 9.

O ácido aminometilfosfônico (AMPA) é um metabólito do glifosato, ou seja, um subproduto da reação. O GT é o resíduo do glifosato. De acordo com a legislação federal, resolução CONAMA nº 430/2011, art. 16, a concentração máxima de fósforo total em águas doces é de 0,15 mg/L. A resolução CONAMA nº 20/1986 estabelecia os limites para amônia (NH_3) não ionizada e nitrogênio amoniacal de 0,02 mg/L e 1,00 mg/L respectivamente, para corpos de água doce. No entanto, esta lei foi revogada e apenas as concentrações máximas de nitrogênio amoniacal foram estabelecidas, sendo de 3,7 mg/L à 0,5 mg/L para pH dentro de 7,5 a 8,5.

De acordo com Mollah *et al.* (2004), o transporte de massa pode tornar-se mais eficiente aumentando-se a agitação, que por sua vez pode ser modificada aumentando-se o fluxo dentro do reator de eletrofloculação. Uma maior agitação no reator auxilia na redução de possibilidade de passivação dos eletrodos (Mollah *et al.*, 2004). Para Holt (2002), a agitação promove a homogeneidade da mistura em todo o reator e é geralmente realizada por uma fonte mecânica, como um agitador. Reatores em regime batelada são bastante utilizados na EF, uma vez produzem bolhas de gás *in situ* (o oxigênio e hidrogênio) que podem ajudar na agitação. Entretanto, segundo Mollah *et al.* (2004), estas bolhas são esferas com propriedade isolantes que podem gerar o aumento da resistência elétrica da célula, caso haja acúmulo delas na superfície do eletrodo e, como resultado, mais energia elétrica seria utilizada para alcançar melhor eficiência de remoção. Assim, para minimizar ou eliminar o acúmulo de bolhas em torno dos eletrodos, a agitação dentro do reator deve ser controlada.

Chen (2004) afirma que, embora a eletrocoagulação seja uma técnica com mais de 100 anos, até o momento há poucos estudos sobre o efeito que a temperatura exerce sobre o processo.

Visando ao tratamento de água, alguns estudos realizados na antiga União Soviética mostraram que a eficiência da corrente de Al aumenta inicialmente com temperatura até cerca de 60°C, onde foi verificada a máxima eficiência de corrente. Valores acima dessa temperatura resultam em um decréscimo na eficiência de corrente.

Na região próxima ao cátodo há excesso de OH^- , assim, durante a eletrólise a superfície é atacada por esses ânions, promovendo a formação de um filme passivo. Uma vez formado o filme passivo, o processo de eletrofloculação pode estar comprometido pela perda de eficiência em decorrência do aumento da resistividade do eletrodo (Crespilho *et al.*, 2004).

5.3 Vantagens e desvantagens da eletrofloculação

De acordo com Mollah *et al.* (2001), as principais vantagens da eletrofloculação são:

- A eletrofloculação requer um equipamento simples e de fácil operação onde a corrente e o potencial podem ser monitorados de maneira automatizada pela plataforma eletrônica Arduino;
- O efluente tratado através da eletrocoagulação gera uma água palatável, limpa, sem cor e odor;
- O iodo formado pela eletrocoagulação tende a ser prontamente estabilizado, pois é composto principalmente de óxidos e hidróxidos metálicos. Além disso, esta é uma técnica com baixa produção de lodo;
- Os flocos formados pela eletrocoagulação são similares aos flocos químicos. São maiores, contém menos água aderida, são resistentes à ácidos e mais estáveis, e, portanto, podem ser separados mais rapidamente através da filtração;

- A EF produz um efluente com quantidade de sólidos dissolvidos menor do que o produzido por tratamentos químicos. Se esta água for reutilizada, o baixo nível de sólidos dissolvidos contribui para um baixo custo de recuperação;
- O processo de eletrofloculação consegue remover partículas coloidais bem pequenas, pois o campo elétrico aplicado promove mais rapidamente o contato entre elas, facilitando a coagulação;
- A EF não usa produtos químicos e, portanto, não precisa neutralizar o excesso deles e também não gera poluição secundária causada pela adição de altas concentrações de substâncias químicas como na coagulação química de águas residuais;
- As bolhas de gás produzidas durante a eletrólise podem levar o poluente ao topo da solução, onde ele pode ser concentrado e removido mais facilmente, por flotação;
- A célula eletrolítica da EF não possui partes móveis, o que requer menos manutenção;
- A técnica de EF pode ser usada convenientemente em áreas rurais onde a eletricidade não é disponível, utilizando-se um painel solar.

Segundo Mollah *et al.* (2001), as principais desvantagens da EC são:

- Os ânodos de sacrifício são desgastados como um resultado da oxidação e precisam ser regularmente substituídos;
- O uso da eletricidade pode ser caro em muitos lugares;
- Um filme de óxido impermeável pode ser formado no cátodo levando a uma perda da eficiência na EF;
- É requerida uma alta condutividade do efluente;
- Hidróxidos gelatinosos podem se solubilizar em alguns casos.

5.4 Comparações entre os processos eletrolíticos e de lodos ativados

Silva (2002) apud Cerqueira (2006) fez uma comparação entre os processos de tratamento eletrolítico e de lodos ativados que permite estabelecer um paralelo entre custo versus benefício dos mesmos. A tabela 8 representa a síntese das informações relevantes sobre os dois processos.

Tabela 8 - Comparação entre processo eletrolítico e lodos ativados.

Fatores	Eletrolítico	Lodos ativados
Investimento (%)	70	100
Consumo de energia (kWh/m³)	0,15	0,4
Tempo de retenção no reator (h)	0,5	7,5
Toxidez (sensibilidade)	Pouco sensível	Muito sensível
Sensibilidade a mudanças de pH	Baixa	Alta
Flexibilidade (localização / tipo de efluente)	Alta	Baixa
Salinidade elevada	Melhora a eficiência	Muito sensível
Temperatura	Suporta variação	Faixa estreita
Volume de lodo úmido (%)	33	100
Remoção de nitrogênio total (%)	65	40
Remoção de fosfatos (%)	99,7	45
Remoção de DBO (%)	80	90
Remoção de DQO (%)	80	90

Fonte: Adaptado de Cerqueira, 2006

Segundo Cerqueira (2006), tem-se que:

- Em termos de consumo de energia e do tempo de retenção hidráulica do processo eletrolítico, o investimento mostra-se significativamente menor que o processo de lodos ativados;
- Toxicidade provocada por metais pesados e outras substâncias no processo de lodos ativados pode tornar o processo inoperante. No processo eletrolítico, isso pode ser considerado irrelevante já que a base de funcionamento do processo é de caráter eletroquímico;

- PH ótimo de operação dos dois processos situa-se em torno da neutralidade, podendo variar de 5 a 9. Entretanto, variações bruscas podem causar danos ao lodo, enquanto que no processo eletrolítico a faixa de pH altera apenas o consumo de energia;
- Em função de seu pequeno tempo de retenção hidráulica, o processo eletrolítico demanda o uso de áreas menores e reatores compactos, inclusive com características de mobilidade para atendimento a diversas áreas se a planta funcionar em batelada, o que lhe confere grande flexibilidade;
- Com relação à salinidade, os processos de lodos ativados, baseados na degradação feita por microrganismos, podem ser afetados por correntes de efluente de alta salinidade, enquanto que no processo eletrolítico a salinidade elevada aumenta a condutividade do efluente, melhorando a eficiência do processo;
- Quanto à geração de lodo úmido, constata-se que o tratamento eletrolítico gera apenas 33% do lodo gerado no processo de lodos ativados;
- A remoção de nitrogênio total e de fosfatos no processo de lodos ativados é significativamente inferior à do processo eletrolítico;
- Com relação à remoção de DBO e DQO, o processo de lodos ativados, em geral, tem maior eficiência de remoção.

Portanto, de maneira geral, os processos eletrolíticos apresentam muitas vantagens em relação ao tratamento tradicional por lodos ativados.

5.5 Aplicações de eletrofloculação

Crespilho & Rezende (2004) avaliou o processo de eletrofloculação aplicado no tratamento de efluente da indústria de processamento de coco. A EF com eletrodos de alumínio foi aplicada e os melhores resultados foram obtidos com a inversão de polaridade. Nessas condições, a remoção de poluentes nas águas residuais foi de 96,3% de óleos e graxas, 99% de cor e 66% de carbono orgânico total. Além disso, as concentrações de metal, turbidez e sólidos totais também foram reduzidos.

Cerqueira (2006) estudou o processo de eletrofloculação no tratamento de efluentes de uma indústria têxtil. O trabalho foi realizado em um reator de batelada utilizando eletrodos de ferro e alumínio. A influência dos seguintes parâmetros foi avaliada: natureza e distância do eletrodo, variação de pH, potencial elétrico aplicado e tempo de operação. Os resultados obtidos indicaram que o processo de eletrofloculação nas condições operacionais estudadas é uma alternativa tecnicamente viável para a remoção de DQO, cor e turbidez, a qual foi, respectivamente, de 87%, 95% e 100%.

Escobar *et al.* (2006) citado em Theodoro (2010) estudou a aplicabilidade da eletrofloculação em um sistema de fluxo contínuo para a remoção de cobre, chumbo e cádmio. As condições ideais foram em pH 7, taxa de fluxo de $6,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ e densidade de corrente entre $31 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ e $54 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$. O eletrodo utilizado foi construído com chapas de aço inox comercial e o efluente utilizado foram soluções sintéticas contendo cobre, chumbo e cádmio, com concentrações iniciais de $2,73 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $0,288 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $0,818 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. Estes dados mostram que o processo de eletrocoagulação é um meio eficiente de reduzir a concentração de metais pesados em águas residuais. A redução do cobre foi de 91%, a redução do chumbo foi de 99% e a redução do cádmio foi de 99%. Fornari (2007) testou a eficiência do processo de eletrofloculação em efluentes de curtume a fim de reduzir as concentrações de substâncias orgânicas e inorgânicas. O estudo foi realizado em duplicata, utilizando-se eletrodos de ferro e de alumínio, e avaliou os seguintes parâmetros: demanda química de oxigênio (DQO), turbidez, concentração de sólidos totais e metais, principalmente o cromo.

Os experimentos realizados com reator de EF mostraram uma alta eficiência na redução da turbidez e concentração de cromo (98%). Em relação à DQO, o eletrodo de alumínio apresentou melhor redução (80%) que o eletrodo de ferro (50%).

Rodrigues (2008) estudou o efeito do processo de eletrofloculação com eletrodos de alumínio no tratamento de água de produção de plataforma de petróleo. Foi avaliada a influência de parâmetros como: condutividade, pH, intensidade de corrente aplicada e tempo de operação. O estudo teve foco a remoção de poluentes como óleos e graxas, cor, turbidez e boro. Os resultados alcançados indicam que o processo de EF, nas condições operacionais estudadas, é uma alternativa tecnicamente viável para a remoção de óleos e graxas, cor e turbidez, obtendo remoção média de 84%, 83% e 83%, respectivamente. Entretanto, não foi observada eficiência na remoção de boro.

Theodoro (2010) aplicou a eletrofloculação com eletrodos de ferro para remover os poluentes orgânicos e inorgânicos gerados nos processos de galvanização, de modo a reduzir o impacto ambiental dos efluentes da indústria galvânica. Os parâmetros analisados foram a demanda química de oxigênio, cor, turbidez, sólidos totais e concentração dos metais Cr, Ni, Zn e Cu. Ao final do experimento, foram obtidas as seguintes condições ótimas de trabalho do reator: 35 minutos para o tempo de eletrólise, 170 rpm para a agitação, 2,2 A para a corrente elétrica e 6,5 para o pH. Nestas condições a remoção da cor e turbidez alcançaram 100%, a redução da DQO e sólidos totais em torno de 90%, remoção de Zn e Cu de 99%, enquanto que para o Cr e Ni obteve-se uma remoção de 100%. Finalmente, a análise técnico-econômica mostrou o baixo custo obtido pelo tratamento, evidenciando claramente que o método da EF é muito promissor para aplicação industrial. Muitos outros trabalhos também podem ser citados, conforme tabela 9.

Tabela 9 – Estudos do processo de eletrofloculação.

Estudo	Autor
Efluentes de curtume	Muruganathan <i>et al.</i> (2004)
	Feng <i>et al.</i> (2007)
	Espinoza-Quinões <i>et al.</i> (2009)
Efluente de indústria têxtil	Pereira (2007)
	Palacio <i>et al.</i> (2009)
	Queiroz (2011)
	Belan (2014)
Remoção de metal pesado	Casqueira <i>et al.</i> (2006)
	Njiki <i>et al.</i> (2009)
	Bhatti <i>et al.</i> (2009)
Remoção de fosfato de águas residuárias	Irdemez <i>et al.</i> (2006)
Tratamento de flúor em águas residuais	Hu <i>et al.</i> (2008)
Remoção de nitrato da água	Koparal & Outveren (2002)
Efluentes de destilaria de álcool	Yavuz (2007)
Descoloração de corantes	Daneshar <i>et al.</i> (2003)
Água residuária das refinarias de petróleo	El-Naas (2009)

Fonte: Adaptado de Theodoro, 2010

6 COMENTÁRIOS FINAIS

O agronegócio passou por diversas mudanças tecnológicas no decorrer dos anos, principalmente no século XX, apresentando-se como um setor consolidado no Brasil e no mundo, de grande expressividade econômica. Atrelado a essas inovações estiveram os herbicidas, que ao mesmo tempo em que permitiram grandes aumentos de produtividade nas lavouras, trouxeram consigo o impacto ambiental e na saúde humana (Alves Filho, 2002).

Atualmente, centenas de estudos são feitos para análise de níveis de toxicidade e liberação de uso no Brasil e no mundo. No caso da sociedade brasileira, está em risco a legislação atual que contempla diversas aprovações (IBAMA, MAPA e ANVISA) para a liberação de novos produtos devido ao projeto de lei PL 6.299/2002. O projeto, com o objetivo de encurtar o tempo de aprovação de um novo defensivo agrícola, centraliza fiscalização e aprovação apenas no Ministério da Agricultura (Globo Rural, junho 2018). Tal medida é de grande prejuízo à sociedade civil, pois são os estudos e aprovações atuais dos diferentes órgãos que permitem as orientações e aplicações seguras do produto. Pode-se dizer que tal projeto atende exclusivamente o interesse da bancada ruralista, expondo os produtores a riscos de contaminação, a partir do uso indiscriminado de produtos químicos.

O Brasil é grande consumidor de herbicidas, uma vez que possui extensa área plantada territorialmente – a maior da América Latina, cerca de 60 milhões de hectares. No setor agrícola, é inviável hoje a não utilização desses produtos, pois se trata de um mercado integrado de sementes, genética e tecnologia associadas ao uso de herbicidas. Cerca de 90% das sementes de grãos, por exemplo, possuem o gene de resistência à glifosato (Rangel *et al.*, 2011).

Um estudo publicado pela Geografia do uso de agrotóxicos no Brasil e conexões com a União Europeia de Bombardi (2017), apontou que 79% dos agrotóxicos utilizados no Brasil estão concentrados em quatro tipos de plantas: soja (52%), milho e cana de açúcar (10%) e algodão (7%) – cultivos que não possuem relação de ingestão direta por parte da sociedade civil.

Segundo o Ministério do Meio Ambiente, os agricultores que trabalham com a aplicação desses produtos e a população que vive próximo às plantações se tornam as mais vulneráveis, pois estão em contato direto com os produtos. Mas esse risco não se restringe a eles, toda a população brasileira está exposta à contaminação quando consome esses alimentos. Um exemplo de contaminação foi retratado em um estudo da Universidade Federal do Mato Grosso (2015) que verificou a contaminação por agrotóxicos do leite materno de mães que moravam em áreas urbanas.

Apesar de mais de 800 estudos apresentados mundialmente pelas empresas produtoras de herbicidas, de acordo com a Organização Mundial de Saúde (OMS), as intoxicações por agrotóxicos são três milhões anuais. Destes, um terço de casos acontecem nos países em desenvolvimento. Das mais de 20 mil pessoas que morrem no mundo por intoxicação destes produtos, 14 mil estão nas nações em desenvolvimento, onde se utilizam mais agrotóxicos por se produzir mais alimentos (Bombardi, 2011). Um exemplo de caso de contaminação por parte operacional é na região do vale Jaguaribe, Ceará – Brasil, onde os resultados sugerem que houve maior morbidade e mortalidade por neoplasias nos municípios de maior uso de agrotóxicos, que poderiam ser influenciados pelas transformações produtivas, ambientais e sociais associadas ao processo de desterritorialização induzida pela expansão da modernização agrícola. (Rigotto, 2013).

O glifosato é um herbicida aplicado para o combate de plantas daninhas de folha larga e trata-se de um seletivo, isto é, há variedades de plantas geneticamente modificadas que resistem a sua aplicação. Tal fato propiciou grandes avanços produtivos nas lavouras. Entretanto, pelo próprio mecanismo natural de seleção e seu uso intensivo, plantas até então não resistentes estão apresentando variedades com resistência, fazendo com que novos estudos para novos herbicidas a base de outras moléculas sejam iniciados, como é o caso do dicamba (Araújo *et al.*, 2008).

As dosagens aprovadas atualmente no mundo para os usos nos cultivos consideram uma faixa segura para saúde humana quanto a consumidores, cerca de dez vezes a menos que o limite máximo (Dataluta, Unesp, 2011). Com a expectativa mundial de atingirmos 10 bilhões de pessoas em 2050, associado com pouco crescimento de área plantada, o aumento da demanda de alimentos será suprido por um aumento de produtividade. Ao mesmo passo, a utilização de agrotóxicos vai gerando cada vez mais uma dependência, pois tais produtos diminuem a fertilidade do solo, uma vez que os processos naturais da produção de alimentos não são respeitados. Como consequência, o solo fica mais pobre em nutrientes e aumenta a necessidade de agrotóxicos e adubos químicos (Van Bruggen, 2018).

Segundo a Organização das Nações Unidas, ONU, um dos modelos de produção adotados como alternativa hoje é a agroecologia, que tem como propósito desenvolver um estilo de agricultura mais sustentável, com uma perspectiva sistêmica da natureza. A agroecologia não é uma novidade, pois trata-se da maneira como os alimentos sempre foram produzidos até a Revolução Industrial. Nesse modelo de produção, o uso de fertilizantes químicos é reduzido ou eliminado a partir da adoção de algumas espécies de plantas na produção, respeitando à biodiversidade e a rotação de culturas. Assim, os nutrientes do solo seriam mantidos, reduzindo a necessidade de aplicação de produtos químicos. Diante desse cenário, Rogério Dias, coordenador de Agroecologia do Ministério da Agricultura, afirma que existem alternativas biológicas, que são menos tóxicas, para combater as pragas: 140 defensivos biológicos disponíveis no mercado (ONU Brasil, 2015).

Além de ser ambientalmente mais sustentável, segundo um relatório da ONU, a agroecologia é socialmente mais justa, pois permite que pequenos agricultores produzam alimentos com um método menos caro que o industrial. Mas para que esse modelo se concretize são necessárias políticas públicas para incentivá-lo e implementá-lo (ONU Brasil, 2015).

Nesse ciclo, o tratamento adequado de efluentes líquidos no processo de produção é de grande importância, principalmente a etapa de eletrofloculação. O processo possui uma redução eficiente do AMPA (ácido aminometilfosfônico), GT (glifosato), fósforo e DQO (demanda química de oxigênio).

Portanto, os resultados mostraram eficiência do processo de eletrofloculação no tratamento de efluentes agroindustriais. Além disso, considerando que a EF gera o agente coagulante que formará os flocos do material particulado e ao mesmo tempo realiza a flotação do resíduo gerado, esse processo se mostrou interessante do ponto de vista da simplicidade e baixo custo.

Campos *et al.* (2006) analisou a eficiência de remoção de sulfetos, óleos e graxas e amônia no tratamento de águas residuais de petróleo. Em seu experimento notou redução nos valores de DQO (demanda química de oxigênio) se deu de forma mais acentuada quando aplicada maior diferença de potencial entre os eletrodos. Campos *et al.* (2006) cita em seu experimento que o resultado obtido de 19% de remoção do nível de amônia também foi inferior aos demais parâmetros testados, tais como 90% de redução de sulfetos e 83% na quantidade de óleos e graxos. Entretanto o autor ressalta que mesmo assim o tratamento pode ser considerado satisfatório, uma vez que ao alterar a potência do processo de 120 W para 160 W já resultou em uma melhora significativa na remoção.

É importante ressaltar que a eletrofloculação é uma parte do sistema de tratamento de efluentes, atuando na parte líquida do processo. Para a remoção da carga orgânica dos efluentes gerados pela indústria como um todo são utilizados microrganismos aeróbicos para tratar a toxidade. Isso pode ocorrer através de estações elevatórias, onde o efluente se desloca da lagoa até o separador de óleo que fará a separação sua separação dos resíduos líquidos. Os resíduos são armazenados para posteriormente serem incinerados. O segundo caminho é um processo que utiliza lodo ativado para tratamento de esgoto, em um tanque de equalização que fará a homogeneização, para estabilizar a carga orgânica e evitar variações bruscas de parâmetros, e o encaminhará a uma vazão constante para o tanque de aeração.

Já no tanque de aeração, também conhecido como reator biológico, uma massa de microrganismos sob constante aeração mecanizada degrada a matéria orgânica, formando flocos biológicos e estabilizam o efluente. Em seguida o efluente é encaminhado para o tanque clarificador que realizará a separação entre o efluente líquido da biomassa em suspensão com auxílio de polímeros floculantes. O lodo descartado pelo tanque clarificador é transferido para o tanque de lodo, que faz uso de microrganismos digestores para minimizar a carga orgânica presente no efluente. Por fim, o lodo é despachado para leitos de secagem, onde fica expostos a luz solar para que sequem totalmente até que sejam despachados para aterros credenciados.

7 CONCLUSÕES

- Os herbicidas causam intoxicações aos agricultores que os utilizam de forma inadequada, como falta de equipamentos de segurança, aplicação sem as máquinas corretas, descarte inadequado de resíduos e embalagens.
- No Brasil, país que mais consome em volume de herbicidas no mundo, está em andamento a votação de um projeto de lei (6.299/2002) que torna menos rigoroso o processo de aprovação de novos agrotóxicos, bem como a fiscalização de seu uso. Este projeto atende o interesse de grandes agricultores e pode trazer prejuízos à população de regiões produtoras, expostas indiscriminadamente a esses produtos.
- Dentro do cenário de alto consumo de agrotóxicos pelos brasileiros, uma solução seriam as alternativas biológicas, que são menos tóxicas para combater as pragas, seguindo o caminho da agroecologia. Nesse modelo, é reduzido o uso de fertilizantes químicos a partir da adoção de certas espécies de plantas, respeitando rotação de culturas e a biodiversidade. Assim, os nutrientes do solo seriam mantidos, reduzindo a necessidade de aplicação de produtos químicos. Para concretizar esse modelo, são necessárias políticas públicas para incentivá-lo.
- São necessárias pesquisas independentes para constantemente assegurar os limites de tolerância para resíduos de glifosato na água e alimentos, levando em consideração todos os possíveis riscos para a saúde. Fazendo-se o uso adequado e bem orientado dos produtos químicos, os riscos de contaminação são expressivamente reduzidos.
- As indústrias agroquímicas têm como responsabilidade não apenas assegurar a confiabilidade dos produtos no início da cadeia, mas no ciclo como um todo, incluindo o descarte e orientação adequada dos efluentes líquidos do processo para evitar a contaminação ambiental das águas e fauna. Dentro deste processo, a eletrofloculação associada ao tratamento da matéria orgânica por processos oxidativos avançados, mostra-se altamente eficiente, pois reduz em mais de 90% os contaminantes lançados: fósforo, resíduos de glifosato, amônia.

8 REFERÊNCIAS

- ALMUSSA, A.; SCHMIDT, M. L. G. **O contato com agrotóxicos e os possíveis agravos à saúde de trabalhadores rurais.** Revista de Psicologia da UNESP, [S.I.], v. 8, n. 2, p.184-188, 2009.
- ALVES FILHO, J. P. **Uso de agrotóxicos no Brasil: controle social e interesses corporativos.** São Paulo: Annablume, 2002.
- AMARANTE JÚNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. **Métodos de extração e determinação do herbicida glyphosate: breve revisão.** Química Nova, São Paulo, Vol. 25, n.3, p. 420-428, 2002.
- ANDRADE, M. J. F. V. de. **Economia do meio-ambiente e regulamentação: análise da legislação brasileira sobre agrotóxicos.** Dissertação (Mestrado) - Fundação Getúlio Vargas. Rio de Janeiro. 1995.
- ANDREI, E. (Coord.). **Compêndio de defensivos agrícolas.** 7.ed. São Paulo: Andrei, 2005.
- ARAÚJO, A. J. de et al. **Exposição múltipla a agrotóxicos e efeitos à saúde: estudo transversal em amostra de 102 trabalhadores rurais, Nova Friburgo, RJ.** Ciência e Saúde Coletiva, [S. I.], v. 12, n. 1, p.115-130, 2007.
- ARAÚJO, R. S.; GARCIA, M. V. B.; GARCIA, T. B. **Toxicidade aguda do herbicida Glifosato (Roundup) para Daniorerio (Teleostei, Cyprinidae), em condições tropicais.** Parte de livro, Embrapa, 2008
- BELAN, A. L. D. **Eletrofloculação aplicada ao tratamento de efluentes têxteis.** Dissertação (Pós-Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira. Medianeira. 2014
- BRASIL. **Legislação federal de agrotóxicos e afins.** Brasília: Ministério da Agricultura, Departamento de Defesa e Inspeção Vegetal, 1998.
- BRASIL. **Monografias de agrotóxicos.** Brasília: Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, 2005)

BIANCHINI, V.; MEDAETS, J. P. P. **Da Revolução Verde à Agroecologia: Plano Brasil Agroecológico**. Secretaria Especial de Agricultura Familiar e do Desenvolvimento Agrário. 2013. Disponível em: <http://www.mda.gov.br/portalmda/sites/default/files/user_arquivos_195/Brasil%20Agroecol%C3%B3gico%2027-11-13%20Artigo%20Bianchini%20e%20Jean%20Pierre.pdf>. Acessado em: 04 de junho de 2017

BITTON, D. **Waste water microbiology: public health aspects of wastewater and biosolids disposal on land**. 2.. ed. New York: Wiley-Liss, 1997.

BOMBARDI, L.M. **Intoxicação e morte por agrotóxicos no Brasil: a nova versão do capitalismo oligopolizado**, Boletim DALUTA, Setembro, 2011.

BORBA, F. H. **Aplicação dos Processos Foto-Fenton e Eletrofloculação no tratamento de efluente de curtume**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Paraná. 2010.

BRIGANTE, J.; ESPÍNDOLA, E. L. G.; POVINELLI, J.; ELER, M. N.; SILVA, M. R. C.; DORNFELD, C. B.; NOGUEIRA, A. M. **Avaliação ambiental do rio Mogi Guaçu: resultados de uma pesquisa com abordagem ecossistêmica**. São Carlos: Rima, 2002.

CAMPOS, J. S. C.; LOPREATTO, L. G.; PINHEIRO, V. J. **Resultados obtidos no tratamento de águas residuais de petróleo por reatores compostos de ferro, alumínio e polímetro condutor**. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo. 2006.

CARVALHO, D. L. **Utilização do método eletrofloculação para tratamento de efluentes industriais**. Revista Nacional de Gerenciamento de Cidades, v. 03, n.14, 2015.

CASTRO, M. G. G. M.; FERREIRA, A. P.; MATTOS, I. E.; **Uso de agrotóxicos em assentamentos de reforma agrária no Município de Russas (Ceará, Brasil): um estudo de caso**. Epidemiologia e Serviços de Saúde v.20 n.2 Brasília jun. 2011.

CASTRO NETO, N.; DENUZI, V.S.S.; RINALDI, R.N. E STADUTO, J.A.R. **Produção orgânica: uma potencialidade estratégica para a agricultura familiar**. Revista Percurso, v. 2, n. 2, p. 73-95.

CERQUEIRA, A. A. **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes têxteis**. Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química. Rio de Janeiro. 2006

CERQUEIRA, A. A. et al. **Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção**. Química Nova, v. 34, n.1, p. 59-63, 2011.

CHEN, G. **Electrochemical technologies in waste water treatments**. Separation and Purification Technology, v. 38, p. 11-41, 2004.

CHEN, X. et al. **Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation**. Separation and Purification Technology, v. 19, p. 65-76, 2000.

Conselho Nacional do Meio Ambiente. **RESOLUÇÃO CONAMA Nº 20, DE 18 DE JUNHO DE 1986**.

Conselho Nacional do Meio Ambiente. **RESOLUÇÃO CONAMA Nº 430, DE 13 DE MAIO DE 2011**.

CRESPILHO F. N et al. **Tratamento de efluente da indústria de processamento de coco utilizando eletroflotação**. Química Nova, v. 27, n.3, p.387-392, 2004.

CRESPILHO, Nelson. F; REZENDE, Maria. O. **Eletroflotação: Princípios e aplicações**, 2004.

DE OLIVAL, V. V. **Estudo da fotodegradação de pesticidas usados na região de Dourados/MS**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Grande Dourados. Dourados. 2011

DE OLIVEIRA, A. G. **Remoção do agrotóxico organofosforado clorpirifós usando processo oxidativo avançado**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará. Fortaleza. 2011

DE SOUZA, D. R. **Aplicabilidade de reações de Fenton e foto-Fenton no tratamento de glifosato comercial**. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia. 2011

FORNARI, M. M. T. **Aplicação da técnica de eletrofloculação no tratamento de efluentes de curtume**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Paraná. 2007

FOSTER, S.; Hirata R.; Gomes, D.; D'Elia, M.; Paris, M. **Proteção da qualidade da água subterrânea: um guia para empresas de abastecimento de água, órgãos municipais e agências ambientais**. São Paulo: SERVIMAR, 2006.

FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. **Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2000

GEBARA, F. **Activated sludge biofilm waste water treatment system**. Water Research., 1999.

GIORDANO, G. **Análise e formulação de processos para tratamento dos chorumes gerados em aterros de resíduos sólidos urbanos**. Dissertação (Doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2003

GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. Apostila de Curso do Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente. Rio de Janeiro. 2004

GUERING, M. A. **Água, o recurso natural do terceiro milênio**. Perfil News. São Paulo. 2009

GRUBBA, M. E. G. **Avaliação do desempenho de diferentes agentes de coagulação/floculação para o tratamento de efluente de uma indústria de lavagem de radiadores**. Dissertação (mestrado) – Universidade do Vale do Itajaí. Itajaí. 2013.

HIDAKA H., YAMADA, S., SUENAGA, S., KUBOTA, H., SERPONE, N., PELIZZETTI, E., GRATZEL, M. **Photodegradation of surfactants. V. Photocatalytic degradation of surfactants in the presence of semiconductor particles by solar exposure**. J. Photochem. Photobiol. 1989.

HOLT, P. **Electrocoagulation: unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process**. University of Sydney, 2002.

JARDIM, W. F.; TEIXEIRA, C. P. A. B. **Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos**. Universidade Estadual de Campinas. v.3. Campinas. 2004

KAGEYAMA, A. et al. **O novo padrão agrícola brasileiro: do complexo rural aos complexos agroindustriais**. Disponível em: <<http://docslide.com.br/documents/o-novo-padrao-agricola-brasileiro-do-complexo-rural-aos-complexos-agroindustriais.html>>. Acessado em: 04 de junho de 2017

LARINI, L. (Ed.). **Toxicologia dos praguicidas**. São Paulo: Editora Manole, 1999. 230p.

LEVIGARD, Y. E. **A interpretação dos profissionais de saúde acerca das queixas de nervoso no meio rural: uma aproximação ao problema das intoxicações por agrotóxicos**. Dissertação (Mestrado) - Fundação Oswaldo Cruz. Rio de Janeiro. 2001.

LOCATELLI, M. A. F. **Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento in situ de corpos de águas superficiais**. Disponível em: <http://www.redox.com.br/adm/artigos/img/redox_artigo2.pdf>. Acesso em: 04 de junho 2017.

LOIOLA, E. C. D. **Determinação de resíduos de Hexaclorociclohexano "HCH" no soro sanguíneo de trabalhadores expostos no Arquivo Histórico de Joinville na década de 80**. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo. 2007

Lu, M-C., Roam, G-D., Chen, J-N., Huang, C.P. **Photocatalytic mineralization of toxic chemicals with illuminated TiO₂**. Chem. Eng. Commun, 1995.

LUTTERBECK, C. A. **Eficiência da detoxificação de efluentes da lavanderia hospitalar através do uso de métodos eletroquímicos**. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Santa Cruz do Sul. Rio Grande do Sul. 2010.

MACÊDO, J.A.B. (Ed.). **Introdução à química ambiental**. Juiz de Fora: Jorge Macêdo, 2002. 487p

MARMITT, S.; PIROTTA, L. V.; STÜLP, S. **Aplicação de fotólise direta e UV/H₂O₂ a efluente sintético contendo diferentes corantes alimentícios**. Química Nova, São Paulo, v. 33, n. 2, p.384-388, 2010.

MELNIKOV, N. N. **Chemistry of pesticides**. New York: Springer-Verlag, 1971.

MENDES A. A.; DE CASTRO, H. F.; PEREIRA, B. E; FURIGO JR., A. **Aplicação de lipases no tratamento de águas residuárias com elevados teores de lipídeos**. Química Nova, v.28, n.2, p.296-305, 2005.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4^a Ed. New York: Editora Mc Graw Hill, 2003.

MOLLAH, M. Y. A. et al. **Electrocoagulation (EC): science and applications**. Journal of Hazardous Materials, v. 84, p. 29-41, 2001.

MOLLAH, M. Y. A. et al. **Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation**. Journal of Hazardous Materials, v.114, n.1-3, p. 199-210, 2004.

MOREIRA, J.C. et al. **Avaliação integrada do impacto do uso de agrotóxicos sobre a saúde humana em uma comunidade agrícola de Nova Friburgo, RJ**. Ciência & Saúde Coletiva, 7(2), p. 299-311. 2002

MOURA FILHO, E. R.; SANTOS, S. C. L. **Introdução a agroecologia**. Ipanguaçu: IFRN, 2008.

NETO, S. A. **Degradação do herbicida glifosato e suas formulações comerciais: uma comparação entre processos eletroquímicos**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto. 2009

NOGUEIRA, R. F. P.; TROVÓ, A. G.; SILVA, M. R. A. Da; VILLA, R. D. **Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton**. Química Nova, v.30, n.2, p.400-408, 2007.

NUNES, J.A. **Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais**. 4^a ed. Sergipe: Editora J. Andrade, 2004.

NUVOLARI, A. **Esgoto Sanitário – coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola**. Editora Edgard Blücher, São Paulo, Brasil, 2^a edição, 2011.

PAWLOWSKY, U. et al. **Tratabilidade de efluentes de produção de pesticidas.** Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Foz do Iguaçu. 1997

PERALTA-ZAMORA, P; ESPOSITO, E.; REYES, J.; DURÁN, N. **Remediação de efluentes derivados da indústria de papel e celulose. Tratamento biológico e fotocatalítico.** Instituto de Química – UNICAMP. Campinas. 1996

PEREIRA, A. F. S. **Aplicação da eletroflotação no tratamento do efluente da indústria têxtil.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Campinas. 2007

PEREIRA, W. S.; FREIRE, R. S. **Ferro zero: uma nova abordagem para o tratamento de águas contaminadas com compostos orgânicos poluentes.** Química Nova, v.28, n.1, p.130-136, 2005.

PERES, F. **Saúde, trabalho e ambiente no meio rural brasileiro.** Ciência & Saúde Coletiva, v. 14, n. 6, p. 1995-2004, 2009.

PERES, F.; MOREIRA, J. C.; CLAUDIO, L. **Os impactos dos agrotóxicos sobre a saúde e o ambiente.** Ciência & Saúde Coletiva. Rio de Janeiro, v. 12, n. 1, p. 4-5, 2007.

PERES, F.; MOREIRA, J.C. (Ed.). **É veneno ou é remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente.** Rio de Janeiro: FIOCRUZ, 2003.

RANGEL, C. F.; ROSA, A. C. S.; SARCINELLI, P. N. **Uso de agrotóxicos e suas implicações na exposição ocupacional e contaminação ambiental.** Cad. Saúde Colet., Rio de Janeiro, 19 (4): 435-42-435. 2011.

RODRIGUES, B. M. **Utilização da eletrofloculação para tratamento de água de produção.** Dissertação (Mestrado) - Universidade do estado do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2008

ROQUETO, M. A. **Estudo da degradação do fungicida tiofanato metílico em meio aquoso por processos oxidativos avançados H₂O₂/UV, Fenton e Fenton/UV.** Dissertação (Mestrado) - Universidade de Ribeirão Preto. Ribeirão Preto. 2012

SABBAG, M. G.; RODRIGUES, N. M.; PICCHI, A. R. **Tratamento de Efluentes de Usinas do Setor Sucroalcooleiro.** 2006. Tese (doutorado). USP. São Paulo.

SAIEN, J.; KHEZRIANJOO, S. **Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process: Optimization, kinetics and toxicity studies.** Journal of Hazardous Materials, 157, 269-276, 2008.

SEPULCRI, O.; DE PAULA, N. **A evolução da agricultura e seus reflexos da Emater.** Instituto Paranaense de Assistência Técnica e Extensão Rural - Secretaria de Agricultura e do Abastecimento. Paraná. 2005

SILVA, P. F. **Avaliação da eficiência do sistema de tratamento de efluentes de frigorífico: um estudo de caso em Rio Claro/SP** – Dissertação (Licenciado e Bacharel) – Universidade Paulista Júlio de Mesquita Filho. Rio Claro. 2011

SILVA, Paulo César França; MAINIER, Fernando. **Tratamento eletrolítico de resíduos líquidos gerados em indústrias mecânicas fabricante de equipamentos para produção de petróleo.** Rio Claro, 2002.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA VEGETAL [SINDIVEG]. **BALANÇO 2015.** São Paulo: SINDIVEG, 2015.

SPADOTTO, C. A. **Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos.** Revista Núcleo de Pesquisa Interdisciplinar, São Manuel, 2006

TADEO, J.L. **Analysis of Pesticides in Food and Environmental Samples.** Editora CRC Press, p.2. Boca Raton. 2008.

THEODORO, P.S. **Utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluentes da indústria galvânica.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Paraná. 2010.

TSUTIYA, M. T., & SOBRINHO, P. A. **Coleta e Transporte de Esgoto Sanitário.** 3ª edição. Rio de Janeiro: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2011.

VEIGA, M. M.; SILVA, D. M.; VEIGA, L. B. E.; FARIA, M. V. C. **Análise da contaminação dos sistemas hídricos por agrotóxicos numa pequena comunidade rural do Sudeste do Brasil.** Caderno de Saúde Pública.vol.22 n°.11 Rio de Janeiro, p. 2391- 2399. 2006.

VEIGA, M. M. **Agrotóxicos: eficiência econômica e injustiça socioambiental**. Ciência e Saúde Coletiva, Rio de Janeiro, v. 12, n. 1, p. 145-152, 2007.

VELINI, E. D.; MESCHEDE, D. K.; CARBONARI, C. A.; TRINDADE, M. L. B. **Glyphosate**. Editora: Fepaf, p. 17-29. Botucatu, 2009.

VIAN, C. E. F; ANDRADE JR, A. M. **Evolução histórica da indústria de máquinas agrícolas no mundo: origens e tendências**. 48º Congresso Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural. Campo Grande. 2010.

VON SPERLING, M. **Lodos Ativados**. 2^a ed. – Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais; 1997.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

VON SPERLING, M. **Lodos Ativados – Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**, v.4. 2.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade de Minas Gerais, 2012.

VAN BRUGGEN, A.H.C. **Environmental and health effects of the herbicide glyphosate**, *Science of The Total Environmental*, March, 2018.

RIGOTTO, R.M.; SILVA, A.M.C.; FERREIRA, J.M.M.; ROSA, I.F.; AGUIAR, A.C.P. **Trends of chronic health effects associated to pesticide use in fruit farming regions in the state of Ceará, Brazil**, *Revista Brasileira de Epidemiologia*, September, 2013.