INSTITUTO FEDERAL DE ALAGOAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS
MESTRADO PROFISSIONAL EM TECNOLOGIAS AMBIENTAIS

JOSÉ FÁBIO FELIX DE NOVAIS

MONITORAMENTO DE GLIFOSATO NO COMPLEXO ESTUARINO LAGUNAR MUNDAÚ-MANGUABA (CELMM) POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS COM SUPRESSÃO QUÍMICA E DETECTOR DE CONDUTIVIDADE

Marechal Deodoro
2022

José Fábio Felix de Novais

MONITORAMENTO DE GLIFOSATO NO COMPLEXO ESTUARINO LAGUNAR MUNDAÚ-MANGUABA (CELMM) POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS COM SUPRESSÃO QUÍMICA E DETECTOR DE CONDUTIVIDADE

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais (Modalidade Mestrado Profissional), como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais.

Orientador: Prof. Dr. Phabyanno Rodrigues Lima

Marechal Deodoro

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal de Alagoas
Campus Marechal Deodoro
Biblioteca Dorival Apratto

N936m

Novais, José Fábio Felix de.
Monitoramento de glifosato no Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba (CELMM) por cromatografia de íons com supressão química e detector de condutividade / José Fábio Felix de Novais. – 2022.
100 f. : il., col.

Inclui bibliografia, figuras e apêndice.
Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologias Ambientais) – Instituto Federal de Alagoas, Campus Marechal Deodoro, Marechal Deodoro, 2022.
Orientador: Prof. Dr. Phabyanno Rodrigues Lima.

1. Problemas ambientais. 2. Cromatografia de íons. 3. Glifosato. 4. Riachos. 5. Lagunas Mundaú-Manguaba. I. Título.

CDD: 363.7

Andreia Gomes de Azevedo
Bibliotecária – CRB-4/2164

José Fábio Felix de Novais

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais (Modalidade Mestrado Profissional), como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologias Ambientais.

Aprovado em 29 de Julho de 2022.

Orientador:

Prof. Dr. Phabyanno Rodrigues Lima – IFAL / Campus Marechal Deodoro

Banca examinadora:

Prof. Dr. Cleylton Bezerra Lopes – IFAL / Campus Maceió

Prof[a]. Dr[a]. Sarah Kelly Melo Cavalcante – IFAL / Campus Coruripe

Marechal Deodoro

2022

Dedico essa dissertação a minha esposa, pelo apoio incondicional em minha caminhada. Obrigada por me presentear pelo seu amor e dedicação.

Aos meus filhos, Fábio e Vinícius, por aguardar e compreender os momentos de distância.

A minha amiga Thaisa Lira, por acreditar, obrigado por todos os ensinamentos.

A fé, com Ela tudo se torna possível.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, inicio agradecendo à Deus, por Sua presença em minha vida.

A minha esposa Marina, meus filhos, Fábio e Vinícius, meu muito obrigado. Sempre acreditaram que eu conseguiria.

A minha mãe Sônia e meu pai Elizeu (in memorian), em orientação, força e perseverança, fazendo com que eu acredite que só através do conhecimento poderemos evoluir e contribuir com a ciência e formar uma sociedade melhor.

A meus irmãos, Jonathas e Jefferson, pois, a seu modo, sempre me orientaram e se orgulharam de mim. Obrigado pela confiança.

As minhas cunhadas e cunhados, obrigado por acompanhar e comemorar todos os meus passos.

Ao Prof. Dr. Phabyanno Rodrigues Lima, por incentivar e acreditar em meu potencial. Sempre orientando a enxergar as possibilidades. Obrigado por acreditar em mim.

Aos membros da banca examinadora, Prof. Dr. Cleylton Bezerra Lopes, por ampliar as perspectivas e a Profª. Drª. Sarah Kelly Melo Cavalcante, pelos incentivos a disciplina, agradeço pela disponibilidade de todas as vezes em que procurei. Agradeço que tão gentilmente aceitaram participar e colaborar com esta dissertação.

A meus amigos do mestrado, sem exceção, pelos momentos divididos juntos. Foi bom poder contar com vocês da turma corda de caranguejo.

À Erdman Ambiental Eireli e Industrial Porto Rico SA, por fazer parte do início desse projeto, assim como todo o tempo disponibilizado para que eu conseguisse desenvolver a pesquisa. Meus agradecimentos, espero poder retribuir toda ajuda. Por fim, a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta.

NOVAIS, José Fábio Felix de. Monitoramento de glifosato no Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba (CELMM) por cromatografia de íons com supressão química e detector de condutividade. 102 f. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Mestrado em Tecnologias Ambientais) Campus Marechal Deodoro, Instituto Federal de Alagoas, Marechal Deodoro, 2022.

RESUMO

O Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba - CELMM tem relevante importância cultural, gastronômica, social, econômica e ambiental para as cidades que o envolvem. A principal atividade econômica desenvolvida que engloba o seu entorno é proveniente da agroindústria canavieira, responsável pela utilização de toneladas de agrotóxicos todos os anos na monocultura da cana de açúcar. Nas ultimas 4 décadas, os afluentes do CELMM vêm recebendo contaminantes inorgânicos (nutrientes de fertilizantes) provenientes da indústria canavieira e do agronegócio, através da lixiviação provocada pelo ciclo hidrológico, alimentando riachos, rios e canais que desaguam em seu leito exercendo a função de veículo transportador por escoamento agrícola de íons, com tendência a modificar as características físicas, químicas e biológicas do seu ecossistema. Contudo, por essa razão, há necessidade de estudos pormenorizados com foco na determinação de agrotóxicos na região da bacia do CELMM. Neste sentido, dentre os vários tipos de agrotóxicos comercializados no Brasil, destaca-se aqueles produtos com largo espectro de ação, os chamados não-seletivos, sistêmico e pós-emergente como o herbicida glifosato N-(fosfonometil) glicina. Nessa perspectiva, foram coletadas 8 amostras em 8 pontos das águas superficiais com até 20 cm de profundidade nos riachos e canais da região agrícola que desaguam em 4 municípios que compõe o CELMM, sendo coletadas no período da entressafra canavieira para determinação dos íons de interesse para saúde pública por cromatografia de íons com supressão química e detector de condutividade, tais como, glifosato e outros ânions (fluoreto, cloreto, nitrito, brometo, nitrato, sulfato e fosfato) e cátions (lítio, sódio, potássio, amônio, magnésio, cálcio). Os municípios do estado de Alagoas monitorados foram: Maceió, Marechal Deodoro, Pilar e Santa Luzia do Norte. Os resultados analíticos não apresentaram concentrações de glifosato acima dos limites de quantificação (LQ) determinados nas curvas de calibração dos íons monitorados (0,05 mg L^{-1}), já outros ânions e cátions que foram quantificados, apresentaram concentrações abaixo do Valor Máximo Permissível (VMP) de acordo com a legislação brasileira vigente.

Palavras-chave: Cromatografia de íons; Glifosato; Lagunas Mundaú-Manguaba; Riachos; Problemas Ambientais.

NOVAIS, José Fábio Felix de. Monitoring of glyphosate in the Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba (CELMM) by ion chromatography with chemical suppression and conductivity detector. 102 f. 2022. Completion of course work (Master in Environmental Technologies) Campus Marechal Deodoro, Federal Institute of Alagoas, Marechal Deodoro, 2022.

ABSTRACT

The Estuarine Complex Lagunar Mundaú-Manguaba - CELMM has relevant cultural, gastronomic, social, economic and environmental importance for the cities that surround it. The main economic activity developed that encompasses its surroundings comes from the sugarcane agroindustry, responsible for the use of tons of pesticides every year in the monoculture of sugarcane. In the last 4 decades, the tributaries of the CELMM have been receiving inorganic contaminants (nutrients from fertilizers) from the sugarcane industry and agribusiness, through leaching caused by the hydrological cycle, feeding streams, rivers and channels that flow into its bed, acting as a vehicle transporter by agricultural flow of ions, with a tendency to modify the physical, chemical and biological characteristics of its ecosystem. However, for this reason, there is a need for detailed studies focusing on the determination of pesticides in the CELMM basin region. In this sense, among the various types of pesticides sold in Brazil, those products with a broad spectrum of action, the so-called non-selective, systemic and post-emergent, such as the herbicide glyphosate N-(phosphonomethyl) glycine, stand out. In this perspective, 8 samples were collected at 8 points of surface water up to 20 cm deep in the streams and channels of the agricultural region that flow into 4 municipalities that make up the CELMM, being collected in the period of the sugarcane harvest to determine the following ions of interest for public health by ion chromatography, such as glyphosate and other anions (fluoride, chloride, nitrite, bromide, nitrate, sulfate and phosphate) and cations (lithium, sodium, potassium, ammonium, magnesium, calcium). The municipalities in the state of Alagoas monitored were: Maceió/AL, Marechal Deodoro/AL, Pilar and Santa Luzia do Norte/AL. The analytical results did not show glyphosate concentrations above the limits of quantification (LQ) determined in the calibration curves of the monitored ions, which are (0.05 mg L^{-1}), whereas other anions and cations that were quantified have concentrations below the Maximum Permissible Value (MPV) in accordance with current Brazilian legislation.

Keywords: Ion chromatography; glyphosate; Mundaú-Manguaba Lagoons; streams; Environmental Problems.

LISTA DE TABELA

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas do glifosato. 20

Tabela 2 - Classificação do glifosato quanto ao potencial de contaminação de água subterrânea (EPA e GUS) e superficial..... 29

Tabela 3 - Classificação dos agrotóxicos quanto à classe toxicológica 33

Tabela 4 - Concentração de Glifosato e AMPA em ambientes aquáticos.....37

Tabela 5 - Tabela 5. Agrotóxicos e VMP listados na Portaria 888/21.....38

Tabela 6 - Classificação conforme a Resolução CONAMA Nº 357/05.....41

Tabela 7 - Métodos de determinação do Glifosato e seu produto de degradação por CLAE. . 43

Tabela 8 - Determinação de glifosato e AMPA por CG..... 46

Tabela 9 - Reagentes que foram utilizados durante o processo de desenvolvimento das metodologias para detecção e quantificação de glifosato..... 59

Tabela 10 - Trechos monitorados. Código do ponto, período, Compartimento dos CELMM, Localização geográfica, altitude município.....65

Tabela 11 - Descrição dos parâmetros, metodologias, equipamentos e limites de quantificação aplicados os parâmetros monitorados.....67

Tabela 12 - Representação da correlação linear das curvas analíticas.....69

Tabela 13 - Parâmetros analisados e avaliados conforme a Resolução CONAMA Nº357/05....77

LISTA DE FIGURA

Figura 1. Agroindústrias localizadas no entorno do CELMM. Adaptação [3]. 14
Figura 2. (a) Estruturas químicas do glifosato (b) Produto de degradação, ácido aminometilfosfõnico (AMPA)..... 15
Figura 3. Publicações relacionadas ao Glifosato (glyphosate) nos últimos 20 anos [10]..... 16
Figura 4. [31]. 21
Figura 5. Grau de dissociação do glifosato[31]. 22
Figura 6. Esquema dos mecanismos envolvidos na sorção do glifosato em solo. Adaptado [72]. 25
Figura 7. Esquema mostrando o processo de troca iônica em I.C. Adaptada [30] 48
Figura 8. Construção de uma célula de condutividade. Adaptado [30]. 50
Figura 9. Sistema supressor para análise, análise de ânions (A). KOH = hidróxido de potássio e de cátions (B). 51
Figura 10. Sistema de cromatografia iônica. Fonte: [149]. 52
Figura 11. Instrumentação analítica 57
Figura 12. Fotos demonstrando o uso do solo em cada ponto amostrado. 64
Figura 13. Localização dos trechos monitorados dentro do Compartimento do CELMM 65
Figura 14. Desenho esquemático do transecto de amostragem de cada riacho 65
Figura 15. Curva analítica dos padrões fluoreto (A) e cloreto (B) com rastreabilidade..... 69
Figura 16. Curva analítica dos padrões Nitrito (C) e Brometo (D) com rastreabilidade..... 70
Figura 17. Curva analítica dos padrões Nitrato (E) e Sulfato (F) com rastreabilidade 70
Figura 18. Curva analítica do padrão de Fosfato (G) e de Glifosato (H) com rastreabilidade. 71
Figura 19. Cromatogramas de íons de padrões de multielementos (ânions: F^-, Cl^-, NO_{-2}, Br^-, NO_{-3}, SO_4^{-2} e PO_4^{-3}) com rastreabilidade..... 72
Figura 20. Cromatogramas de cátions de padrões de multielementos (Cátions: Li^+, Na^+, NH_4^+ K^+, Mg^{2+} e Ca^{2+}) com rastreabilidade..... 72
Figura 21. Cromatogramas de íons do padrão de Glifosato com rastreabilidade. 73
Figura 22. Cromatogramas de íons do padrão de Glifosato com rastreabilidade 74
Figura 23. Cromatograma dos pontos S1 ao S8 para determinação do Glifosato sem fortificação 75
Figura 24. Cromatograma pontos S1 ao S8, ampliado na região do tempo de retenção do glifosato com fortificação 75

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 13

2. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA 17

2.1 AGROTÓXICOS 17

2.2. HERBICIDAS E PLANTAS DANINHAS 18

2.3. GLIFOSATO 19

2.3.1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS 20

2.3.2. APLICAÇÃO DO GLIFOSATO 23

2.3.3. COMPORTAMENTO NO AMBIENTE 23

2.3.4. PRESENÇA NO SOLO 24

2.3.5. EFEITO EM MACRO E MICROORGANISMOS DO SOLO 25

2.3.6. EFEITO SOBRE ORGANISMOS TERRESTRES 26

3.3.7. PRESENÇA NA ÁGUA 26

2.3.8 PRESENÇA NO AR 29

2.4. TOXICOLOGIA DO GLIFOSATO 29

2.4.1. ATUALIZAÇÃO DA SITUAÇÃO TOXICOLÓGICA INTERNACIONAL DO GLIFOSATO 30

2.4.2. EFEITOS TÓXICOS DO GLIFOSATO 31

2.4.3. TOXICIDADE AGUDA DO GLIFOSATO 33

2.4.4. TOXICIDADE CRÔNICA DO GLIFOSATO 33

2.5. ENQUADRAMENTO LEGAL DO GLIFOSATO 34

2.5.1 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS CONFORME RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357/05 38

2.6 MÉTODOS DE ANÁLISE DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM ÁGUA 41

2.6.1. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE) 41

2.6.2 DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA USANDO DETECÇÃO POR UV 42

2.6.3. DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA COM DETECÇÃO COLORIMÉTRICA 43

2.6.4. DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA COM DETECTOR DE FLUORESCÊNCIA 43

2.6.5 DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS 44

2.6.6. DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA COM QUIMILUMINESCÊNCIA 44

2.7. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD) 45

2.8. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA (CG) 45

2.8.1. DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS 46
2.8.2. DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECÇÃO POR FOTOMETRIA EM CHAMA 46
2.9. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS 47
3. JUSTIFICATIVA 52
4. OBJETIVOS 54
4.1. GERAL 54
4.2. ESPECÍFICOS 55
5. MATERIAL E MÉTODOS 55
5.1. VALIDAÇÃO DE MÉTODOS 55
5.2. INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA 56
5.2.1. MATERIAIS E SUPORTE DO MÉTODO 57
5.2.2. REAGENTES, SOLVENTES E MATERIAIS UTILIZADOS 58
5.2.3. AMOSTRAS BRANCO 59
5.2.4. PADRÕES ANALÍTICOS 59
5.2.5. ELUENTES 59
5.2.6. PREPARO DE AMOSTRAS 61
5.2.7. SELEÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO 61
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO 67
6.1. LINEARIDADE E CURVAS ANALÍTICAS 67
6.2. SELETIVIDADE 71
6.3. ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO 73
6.4. APLICAÇÃO DO MÉTODO 74
7. CONCLUSÃO 78
8. REFERÊNCIAS 80
APÊNDICE 100

1. INTRODUÇÃO

O Complexo Estuarino lagunar Mundaú - Manguaba (CELMM) banha sete municípios alagoanos, Coqueiro Seco, Maceió, Marechal Deodoro, Pilar, Rio Largo, Santa Luzia do Norte e Satuba, situado no estado de Alagoas, nordeste do Brasil, é composto pelas lagunas Mundaú (27 km^2), Manguaba (42 km^2) e por uma região extensa com rede de canais de acesso, dentre os quais existem ilhas e pequenos riachos [1].

O CELMM vem sofrendo um processo contínuo de degradação ambiental, sendo destino final de resíduos sólidos e líquidos, mudando a qualidade das águas, recurso natural essencial para o desenvolvimento e manutenção da vida na terra. A água, como bem social, indispensável à qualidade de vida da população, favorece usos intensivos e diversificados, é vital para a manutenção dos ciclos biológicos, geológicos e químicos que mantêm em equilíbrio os ecossistemas, tão importante para vida econômica, social e turismo dos municípios banhados pelo complexo. A preocupação com a contaminação de ambientes aquáticos é constante, e neste sentido, a mesma deve ser prioridade nas ações; sendo assim, o monitoramento de agrotóxicos no seu ambiente é uma ferramenta importante no gerenciamento dos riscos ambientais decorrentes do uso desses produtos, na identificação de áreas potencialmente contaminadas e na avaliação da qualidade da água [2-5].

Dentre os principais impactos estão os provenientes de efluentes urbanos e da agroindústria canavieira. A Figura 1, apresenta usinas de açúcar e álcool, contribuintes na bacia do CELMM, principal atividade econômica local [1] e engloba a região estudada. Alagoas ocupa a sétima posição nacional em produção de cana de açúcar [3].

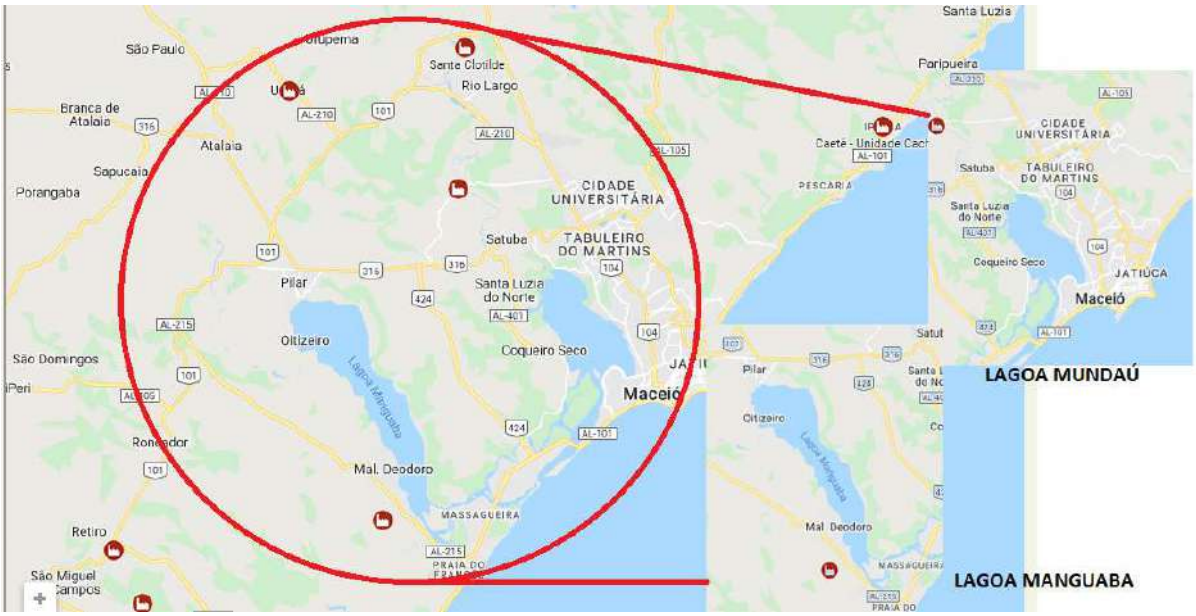
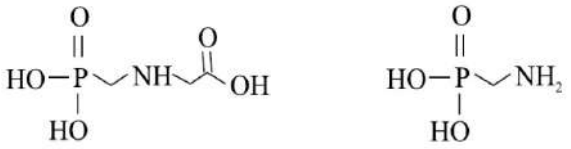


Figura 1. Agroindústrias localizadas no entorno do CELMM. Adaptação [3].

Por essa razão, há necessidade de estudos pormenorizados com foco na determinação de agrotóxicos na região da bacia do CELMM. Neste sentido, dentre os vários tipos de agrotóxicos comercializados no Brasil, usualmente são utilizados quatro tipos de compostos a base de Glifosato, o N-(fosfonometil) glicina[4], o Glifosato-isopropilamônio, Glifosato-sal de dimetilamina, Glifosato-sal de potássio e Glifosato-sal de amônio, são produtos com largo espectro de ação, os chamados não-seletivos, sistêmico e pós-emergente, aqueles aplicados após a emergência de plantas daninhas e que essas interfiram no desenvolvimento da cultura , evitando a competição das plantas infestantes nas culturas de algodão, ameixa, amendoim, arroz, banana, batata-doce, batata-yacon, beterraba, caju, caqui, cacau, café, cana-de-açúcar, cará, carambola, cenoura, citros, coco, ervilha, feijão, feijão-caupi, figo, fumo, grão-de-bico, gengibre, goiaba, inhame, lentilha, maçã, mamão, mandioca, mandioquinha-salsa, mangaba, milho, nabo, nectarina, pastagem, pêra, pêssego, rabanete, seringueira, soja, trigo e uva. Além disso [34], verifica-se que o glifosato (Figura 2a) é um dos herbicidas mais utilizado mundialmente e encontrado em várias formulações, produzidas por diferentes fabricantes, sendo, portanto, o princípio ativo de diversos herbicidas tais como Glyphomax®, Rodeo®, Pondmaster®, Expedite® e Roundup®, sendo citado também em vários periódicos publicados recentemente com alto fator de impacto e seletiva política editorial [11, 12].



(a) (b)

Figura 2. (a) Estruturas químicas do glifosato (b) Produto de degradação, ácido aminometilfosfõnico (AMPA).

Fonte: [2].

O glifosato teve 477,90 Toneladas de ingrediente ativo vendido em Alagoas e 246.017,51 Toneladas do seu ingrediente ativo comercializado no Brasil em 2020, tornando-se o herbicida mais utilizado e aplicado na agricultura brasileira, e ao compará-lo com a comercialização de outros 10 ingredientes ativos mais comercializados, corresponde a 50,52 % do total vendido [6]. Neste contexto, sua aplicação no Brasil está direcionada a vários cultivos já relatados acima, porém os que se destacam no estado de Alagoas, encontramos o fumo, coco, florestas de eucalipto e a cana de açúcar, monocultura extrativista cultivada a décadas na região do entorno do CELMM. O plantio da cana de açúcar no estado de Alagoas, Brasil, quando somado aos demais estados da federação, colocam o Brasil como o maior produtor mundial para esse cultivo [3].

A produção agrícola no Brasil desempenha um importante papel na economia e desenvolvimento do país, sendo um investimento de grande rentabilidade e constante expansão. Associado a isto, está o consumo cada vez mais expressivo de agrotóxicos para garantia do aumento da produtividade. Em contrapartida, o uso abundante de agrotóxicos pode ocasionar a contaminação dos sistemas hídricos superficiais e subterrâneos potencialmente utilizados para o consumo humano. Sendo assim a realização de uma pesquisa de um determinado tipo de agrotóxico, principalmente o mais usual no mercado mundial, o herbicida Glifosato, deve ter em sua utilidade social e Ambiental um dos componentes justificantes.

O Brasil possui através do Ministério da Saúde, a Portaria GM/MS n° 888 de 04 de Maio de 2021, anexo 9, tabela de padrão de potabilidade para agrotóxicos e metabólicos, onde estabelece o valor máximo permissível (VMP) é de 500,0 $\mu g \cdot L^{-1}$ para glifosato + AMPA. Comparativamente, os padrões de qualidade da água do Estado do Kansas, nos Estados Unidos da América, segundo a Agência de Proteção Ambiental (EPA) [8, 9], o limite estabelecido é de 700,0 $\mu g \cdot L^{-1}$ apenas para glifosato, sem seu metabólico AMPA para águas de consumo humano [8], ou seja, limites superiores ao brasileiro, quando comparado a Portaria do Ministério da Saúde, tornando a legislação brasileira mais rigorosa para valores máximos permissíveis para Glifosato. A exposição crônica ao glifosato está associada com diversos distúrbios e doenças,

incluindo diabetes, esclerose múltipla, depressão, obesidade, mal de Alzheimer, doenças cardíacas, má formação congênita, doenças no sistema renal, entre outras [11, 12].

A partir das observações no que tange as problemáticas relacionadas ao uso exacerbado de glifosato como herbicida em diferentes matrizes, a comunidade científica tem lançado mão de várias metodologias analíticas, com objetivo de simplificar, reduzir etapas, interferências e subprodutos de reações e processos de derivatização e melhorar sua quantificação. Assim, considerando a pesquisa com o termo "glifosato" verifica-se um aumento considerável no quantitativo de publicações no últimos 20 anos em diferentes periódicos de alcance internacional e de diversos estudos nas áreas das ciências ambientais, como agricultura, poluição e monitoramento do solo, química ambiental, entomologia, exposição e efeitos do glifosato em humanos, mitigações de níveis de glifosato em águas superficiais de regiões agrícolas, desenvolvimento de metodologias analíticas mais simples e de menor teor poluidor de seus subprodutos das etapas de reação de derivatização para análise de água e alimentos, dentre outros. Na figura 3 abaixo, pode ser verificado a relevância do tema em estudo, visto um acréscimo com tendência exponencial quando verificado as publicações que expõe o nome glifosato (glyphosate) na pesquisa em diferentes periódicos entre os anos 2003 e 2022.

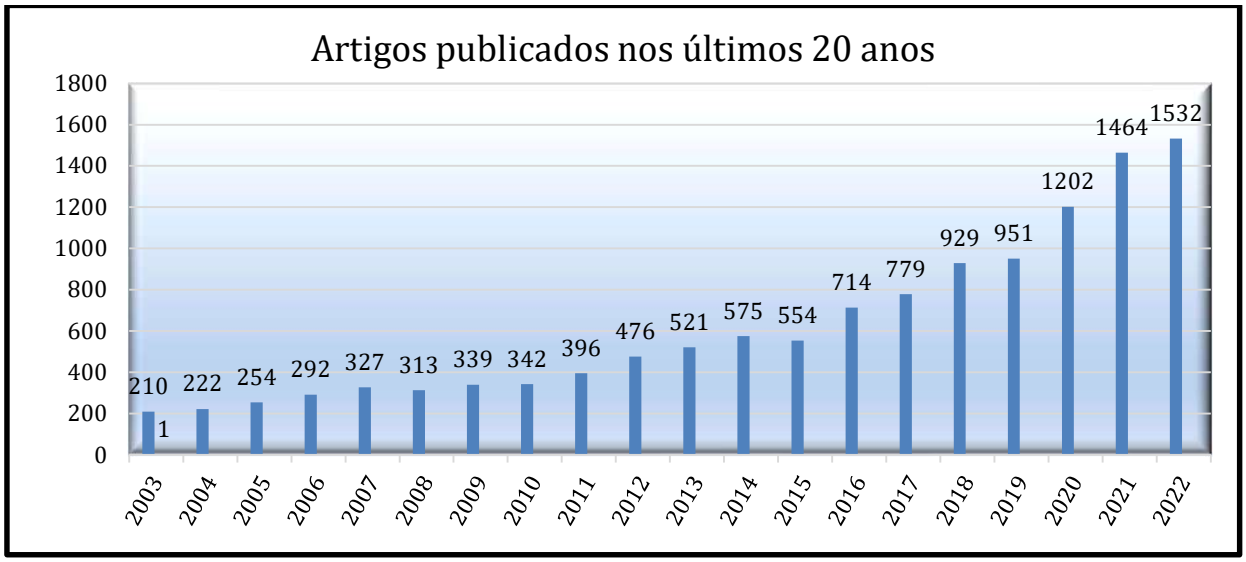


Figura 3. Publicações relacionadas ao Glifosato (glyphosate) nos últimos 20 anos [10].

2. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

Com o processo de automação da produção agrícola nas décadas de 1960-1970 no Brasil na chamada "Revolução Verde", os agrotóxicos ganharam uma posição de destaque [35]. Seu uso proporcionou grande benefício para a produção de alimentos, principalmente por aumentar a produtividade por hectare. Entretanto, paralelo aos benefícios, surgiu o efeito potencial de resíduos de agrotóxicos no ambiente e nos alimentos. Embora muitas mudanças e inovações surjam conforme as necessidades do mercado, entre elas o advento das culturas transgênicas, resistentes a algumas pragas, o uso de herbicidas é destacado visto que a maioria destas inovações não impede o florescimento de ervas daninhas no campo. Atualmente, o herbicida glifosato (N-(fosfonometil)glicina), não-seletivo, sistêmico, pós-emergente, representa 60% do mercado mundial de herbicidas não seletivos, contabilizando um total de US$ 1,2 bilhão/ano com vendas do produto[35]. Com o maior percentual de crescimento dos últimos cinco anos, o mercado brasileiro de defensivos agrícolas movimentou, em 2020, R$ 101,7 bilhões. Isso representa um crescimento recorde de 8,77% em relação ao ano de 2019[36].

No Brasil a cana-de-açúcar é um dos principais produtos agrícolas, cultivada desde a época da colonização. A produção total na safra 2020/2021 está estimada em 68.780 milhões de toneladas, com uma área plantada de 8.264,4 mil hectares, distribuídas entre os estados produtores [37]. O Estado de São Paulo permanece como o maior produtor com 51,43% da área plantada e destaca-se como grande polo produtivo da cana-de-açúcar, seguido por Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul, Paraná, Alagoas e Pernambuco. Esses sete estados são responsáveis por 92,07% da produção nacional. Os demais estados produtores possuem áreas menores, com representações abaixo de 3% [37].

2.1 AGROTÓXICOS

Como expressado na lei nº 7.802/89 agrotóxicos são "os produtos e os agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou implantadas, e de outros ecossistemas e também de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos; substâncias e produtos, empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento"[38]. Desde 1998, três órgãos estão envolvidos no processo de comercialização de produtos agrotóxicos no Brasil, ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) cabe verificar a pertinência e

eficácia do agrotóxico, à Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) cabe avaliar os impactos do mesmo sobre a saúde humana e ao Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) compete analisar as implicações desse no meio ambiente, desse modo, cada um deles faz uma avaliação distinta. Pela legislação brasileira, o registro de agrotóxicos, depois de concedido, é definitivo, porém os órgãos reguladores podem reavaliá-lo sempre que houver indícios de que o seu uso oferece riscos [39].

A classificação dos agrotóxicos segundo o seu grau de toxicidade é estabelecida a partir dos valores de Dose Letal (DL50) ou Concentração Letal (CL50), sendo de responsabilidade do Ministério da Saúde (ANVISA). No Brasil, a portaria da Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária (SNVS) nº 03 de 16 de janeiro de 1992 redefiniu os critérios de classificação toxicológica anteriormente vigentes definidos pelas Portarias da Divisão Nacional de Vigilância Sanitária de Saneantes Domissanitários (DISAD) de 1980 e 1987.

Hoje o IBAMA é o responsável pela classificação ecotoxicológica dos agrotóxicos (relacionado ao meio ambiente), regulamentado pela portaria normativa nº 84, de 15 de outubro de 1996, dentre outras portarias, que estabelece procedimentos obedecidos pelo Ministério do Meio Ambiente (IBAMA) para avaliação ecotoxicológica de agrotóxicos e afins [40].

Formulações de agrotóxicos são misturas complexas que contém além do ingrediente ativo, vários outros componentes como solventes e emulsionantes, dentre outros. Além disso, é comum o uso de diferentes formulações simultaneamente e em diversas combinações levando a ocorrência de exposições complexas tornando o biomonitoramento muito difícil.

2.2. HERBICIDAS E PLANTAS DANINHAS

A infestação de plantas daninhas é um dos mais importantes fatores que trazem prejuízo aos campos de cultivo, interferindo na qualidade dos produtos agrícolas e principalmente na produtividade, podendo reduzir a produção por área drasticamente, resultando em danos que podem ocasionar à perda total da lavoura, ocasionando elevados prejuízos econômicos [41].

As plantas daninhas apresentam capacidade de germinar, desenvolver-se e reproduzir-se em condições adversas (déficit hídrico, salinidade, solos ácidos ou alcalinos e temperaturas pouco propícias), apresentando maior capacidade de competição com as culturas agrícolas[42]. Assim, o uso de herbicidas tornou-se uma prática comum para o controle de plantas daninhas.

A resistência de plantas daninhas a herbicidas é definida como a capacidade adquirida que alguns biótipos de uma determinada população de plantas em sobreviver à aplicação de

uma determinada dose de um herbicida, em condições normais, mesmo sendo letal para os demais biótipos desta mesma população. Em relação a métodos de controle como técnicas culturais, diferentes formas de controle físico ou mecânico, o uso de herbicidas apresenta inúmeras vantagens devido ao seu modo de ação [43].

Os herbicidas são produtos fitossanitários utilizados para prevenir o aparecimento, reduzir ou destruir plantas daninhas, sejam essas aquáticas ou terrestres [43]. Os herbicidas, principalmente o glifosato, que representa 60% do mercado mundial dessa classe segundo [31], tornaram-se essenciais não só para o controle de plantas daninhas mas também para o desenvolvimento e estabilidade do agronegócio e para a economia do país.

Na última década, os herbicidas formulados a base de glifosato têm ganhado destaque em virtude do crescimento na área semeada com culturas geneticamente modificadas. Além disso, por ser tratar de um herbicida sistêmico e de amplo espectro de ação, podendo ser aplicado em baixos volumes de calda comparado à herbicidas convencionais [44]. Com isso vem sendo utilizado intensamente desde 1971, quando a formulação Round-up® (patente da empresa Monsanto) iniciou a sua comercialização [31].

No Brasil, segundo o Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários – AGROFIT, encontram-se registradas quatro principais formas químicas de glifosato: glifosato, glifosato-sal de amônio, glifosato-sal de isopropilamina e glifosato-sal de potássio. Os produtos formulados registrados no país podem conter como ingrediente ativo apenas o glifosato, ou esse associado a outros herbicidas ou ainda, formulações contendo formas químicas distintas do glifosato entre si. Até dezembro de 2012, havia no país, 72 produtos formulados registrados a base de glifosato e seus sais[45].

2.3. GLIFOSATO

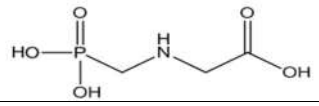
O glifosato (N-fosfonometil glicina) foi originalmente sintetizado em 1964 como potencial quelante industrial. Posteriormente, em 1970, o Dr. E. Franz da Monsanto Company sintetizou novamente a molécula e descobriu sua capacidade herbicida, dando-lhe o nome de Roundup® e lançou-a no mercado dos Estados Unidos em 1974[46]. É um herbicida sistêmico, não seletivo, de amplo uso, com translocação via simplasto. Seu mecanismo de ação é bastante singular, pois o glifosato é o único herbicida capaz de inibir especificamente a enzima 5-enolpiruvil-chiquimato-3- fosfato-sintase (EPSPs) que catalisa a condensação do ácido chiquímico e do fosfato piruvato, evitando, assim, a síntese de três aminoácidos aromáticos essenciais: triptofano, fenilalanina e tirosina [47].

De modo geral, os aminoácidos aromáticos estão envolvidos na regulação do crescimento ou na defesa de plantas, fundamentais para o crescimento e desenvolvimento vegetal. A inibição da enzima EPSPs pela ação do glifosate, afeta a rota metabólica do ácido chiquímico, responsável pela formação dos compostos fenólicos, que podem representar até 35% da biomassa vegetal [48].

2.3.1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

O glifosato tem fórmula molecular $C_3 H_8 NO_5 P$ (m.m. = 169,1 g/ mol) e, na forma de sal de isopropilamônio, apresenta-se acrescido do grupo $(CH_3)^2 CHNH_3^+$ (m.m. = 228,2 g/mol) [49]. Em condições ambientais, tanto glifosato quanto seus sais são sólidos cristalinos, muito solúveis em água (12 g/L a 25 °C, para glifosato) e quase insolúveis em solventes orgânicos comuns, tais como acetona e etanol, entre outros. Glifosato funde a 200 °C, possui densidade aparente de 0,5 g/cm^3 e se apresenta bastante estável em presença de luz, inclusive em temperaturas superiores a 60 °C [49].

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do glifosato.

Propriedades	Características
Estruturas	
Fórmula	$C_3H_8NO_5P$
Nomenclatura IUPAC	N-(fosfonometil)-glicina
Massa molecular	169,1 g mol^{-1}
Aparência em condições ambientais	Sólido branco
Solubilidade em água	11.600 mg L^{-1}
Solubilidade em solventes orgânicos	Insolúvel
Ponto de fusão	189,5 °C
Coeficiente de partição em octanol-água (log k_{ow})	-3,2
Constante de Henry (25 °C)	2,1 X 10^{-7} Pa m^3 mol^{-1}
Categoria iônica	Anfótero

Fonte: [2-52].

Segundo a ANVISA[6], denominamos o ingrediente ativo ou nome comum como glifosato e/ou pelo nome químico N-(fosfonometil)glicina. Possui como seu principal produto de degradação o ácido aminometilfosfônico (AMPA). Classifica-se como agrotóxico organofosforado pois apresenta em sua estrutura átomos de carbono e fósforo geralmente derivados dos ácidos fosfóricos e tiofosfóricos [53]. É um herbicida pós- emergente, pertencente ao grupo químico das glicinas substituídas, classificado como não-seletivo e de ação sistêmica, apresentando um largo espectro de ação [54].

Em condições ambientais, tanto glifosato quanto seus sais são sólidos cristalinos, muito solúveis em água (12 g/L a 25 °C, para glifosato) e quase insolúveis em solventes orgânicos comuns, tais como acetona e etanol, entre outros.

Conforme [31], o glifosato apresenta boa estabilidade em presença de luz, mesmo sob temperaturas superiores a 60 °C. Esta molécula apresenta quatro constantes de dissociação ácida (Ka) as quais indicam o grau de dissociação desse herbicida em função do pH: pK1= 0,8; pK2= 2,16; pK3=5,46 e pK4= 10,14; conforme Figura 4.

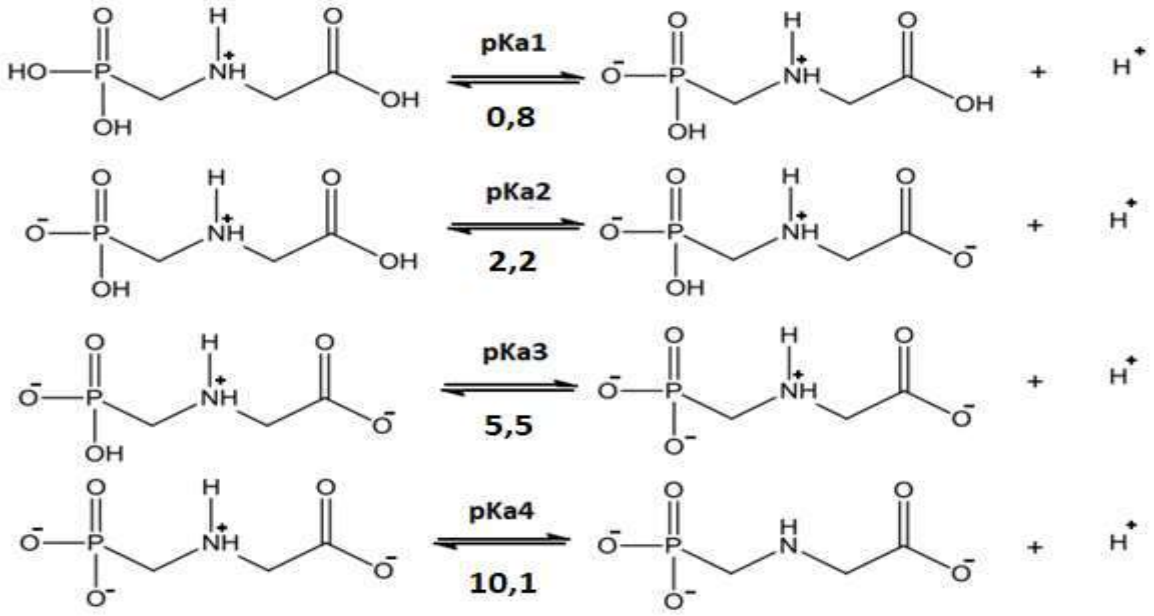


Figura 4. [31].

Os valores de pKa encontrados na literatura [31] para o glifosato são: pK1 = 0,8; pK2 = 2,16; pK3 = 5,46; pK4 = 10,14. Tais constantes de dissociação indicam o grau de dissociação do herbicida em função do pH, conforme pode ser observado na Figura 4.

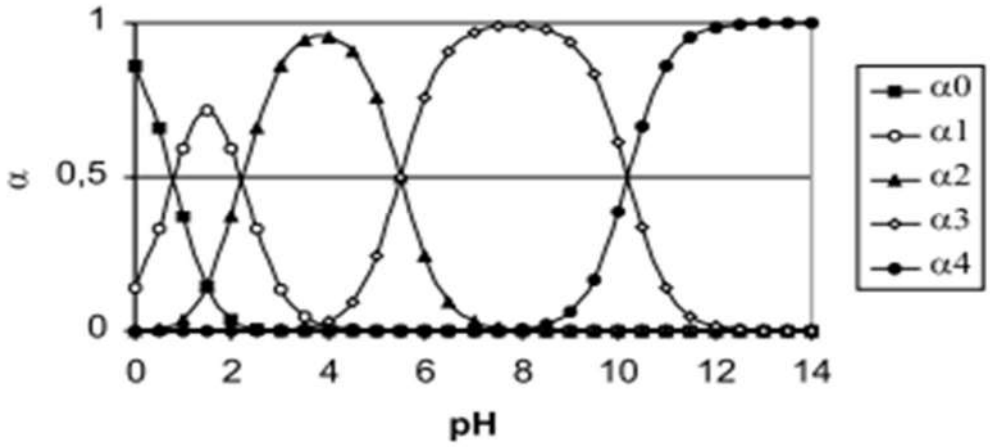


Figura 5. Grau de dissociação do glifosato[31].

Figura 5. Grau de dissociação do glifosato construído a partir dos valores de Ka (α_0, composto com uma protonação; α_1, composto apresentando uma dissociação; α_2, molécula com duas dissociações; α_3, molécula com três dissociações; α_4, composto totalmente dissociado).

No gráfico da Figura 5, em pH abaixo de 0,8, a maior parte do glifosato se apresenta com uma protonação no sítio da amina. Em pH 0,8, valor da primeira constante, tem-se 50% das moléculas possuindo esta protonação e as demais moléculas com uma dissociação no grupo fosfato. A partir deste valor até pH 2,2, tem-se predominância da forma molecular, com uma dissociação ($-PO_2H^-$) e uma protonação ($-NH_2^+-$), sendo que, em pH 2,2, 50% do composto já possuirá duas dissociações, embora mantenha a protonação no grupamento amina. Entre pH 2,2 e 5,4, o herbicida se mostra com predominância da forma com duas dissociações, tendo, do mesmo modo, 50% das moléculas com três dissociações em pH 5,5. A partir de pH 5,5 até 10,2, têm-se três dissociações. Neste pH ocorrem as formas com três e quatro dissociações e, então, o glifosato se apresenta totalmente dissociado acima de pH 11. Aminoácidos e derivados apresentam comportamento zwiteriônico, ou seja, em sua estrutura o grupo carboxílico apresenta caráter mais fortemente ácido que o grupo amônio. No caso do glifosato, os grupos fosfato e carboxílico têm maior caráter ácido que no amônio [55].

Pode-se considerar conforme o observado que em pH superior a 11,0, a molécula de glifosato encontra-se completamente dissociada. O glifosato pertence ao grupo químico dos aminoácidos fosfonados e tal como o seu precursor, a glicina, apresenta um comportamento zwiteriônico, com separação de duas cargas em pH neutro, uma positiva no grupo amino e uma negativa no grupo fosfonato e carboxílicos [31].

2.3.2. APLICAÇÃO DO GLIFOSATO

Os reguladores vegetais têm demonstrado cada vez mais importância na agricultura tropical à medida que as técnicas de cultivo evoluem, principalmente em culturas de alto valor econômico. São produtos sintéticos que possuem as mesmas características que os hormônios vegetais, ou seja, atuam promovendo, inibindo ou alterando os processos bioquímicos e fisiológicos nas diferentes estruturas celulares das plantas. Os que estimulam o crescimento estão relacionados à divisão, alongamento e diferenciação celular, e aqueles que inibem o crescimento referem-se à senescência, amadurecimento de frutos e dormência de sementes [56].

Na cultura da cana-de-açúcar, o glifosato é amplamente empregado como herbicida no controle de plantas daninhas, em doses que variam de 64,8 a 777,6 $g.ha^{-1}$[57], além de ser utilizado como maturador, nas doses entre 108,0 e 216,0 $g.ha^{-1}$ [58] e também na eliminação de soqueiras para fins de renovação da cultura, com doses de 1800 a 2160 $g.ha^{-1}$ [59]. Diversos trabalhos indicam o glifosato como uma alternativa técnica e econômica que permite flexibilizar o manejo de corte e manejar o comportamento das variedades de cana-de-açúcar. Segundo resultados de pesquisas, observaram-se a melhoria na qualidade da matéria-prima para a indústria, a paralisação do florescimento, a otimização do potencial de maturação das variedades e a maximização da margem de contribuição agrícola e industrial quando o glifosato é utilizado como maturador [60], [61], [62].

O uso agrícola, domissanitário e não agrícola, bem como o modo de emprego dos herbicidas devem seguir as normas da ANVISA [6], onde define-se critérios como modo de aplicação, limites máximos de resíduos (LMR) e intervalos de segurança para cada cultura onde esse intervalo pode chegar até 30 dias para algumas culturas. A importância de uma correta aplicação para o desenvolvimento e produção dessas culturas se dá justamente por esse herbicida ter ação não-seletiva, com uma elevada eficiência, se aplicado incorretamente podendo ocasionar fitotoxicidade ou morte das plantas de interesse econômico [54].

Desde que foi introduzido no mercado, o uso do glifosato se tornou prática freqüente. Em geral, glifosato é vendido em concentrações de 48% (m/v) e as doses aplicadas são em torno de 5 L/ha [64]. O glifosato tem seu uso não agrícola em aplicações como em margens de rodovias e ferrovias, áreas sob a rede de transmissão elétrica, pátios industriais, oleodutos e aceiros.

2.3.3. COMPORTAMENTO NO AMBIENTE

O impacto ambiental causado pelo uso de produtos contaminantes, no caso agrotóxicos, pode ser considerado como qualquer alteração das propriedades físicas, químicas e biológicas

do ambiente, causado por qualquer forma de matéria ou energia resultantes de atividades humanas que afetam de maneira direta ou indiretamente a saúde, a segurança e o bem estar da população; as atividades sociais e econômicas; a biota e a qualidade dos recursos naturais do meio [65,66]. Desses agrotóxicos, os herbicidas constituem na escala comercial no mundo industrializado, a principal parcela de vendas [67], principalmente os formulados a base de glifosato tem ganho expressão e importância em virtude do crescimento das áreas semeadas com culturas geneticamente modificadas e também por se tratar de um herbicida sistêmico com amplo espectro de ação [68].

Quando o glifosato é aplicado, parte desse produto é diretamente absorvida pelas plantas daninhas, e parte é encaminhada para o solo sendo biodegradado por organismos heterotróficos [69]. O quanto de herbicida ficará retido no solo e o quanto estará disponível na solução do solo, é determinado pelo processo de sorção, ou seja, interação herbicida-sedimento-água [70], e esta proporção afeta a sorção pelas plantas, a degradação microbiana, fotólise, lixiviação e transporte [71].

2.3.4. PRESENÇA NO SOLO

O solo é um sistema aberto e de grande complexidade, constituído por minerais, matéria orgânica, microrganismos, água e ar, sendo que a variação de um desses componentes pode provocar alterações nos demais [63]. O glifosato no solo apresenta alta capacidade de adsorção e devido a isto, muitos são os estudos que tentam explicar os mecanismos de ligação entre glifosato e solo [63]. A adsorção do glifosato ao solo é influenciada pela presença de cátions específicos e correlacionada com a capacidade do solo em adsorver íons fosfato e também com as concentrações de determinados cátions como Zn^{2+}, Mn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+} e Ca^{2+}, e por ser um composto dipolar, pode ser altamente adsorvido aos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio e à matéria orgânica do solo [54].

Sua molécula apresenta vários mecanismos de ligação aos solos, como mostra a Figura 4, podendo tanto ligar-se a fração oxídica do solo como ser adsorvida eletrostaticamente aos minerais da argila e a matéria orgânica, ou mesmo pela formação de pontes de hidrogênio com a própria matéria orgânica do solo [72].

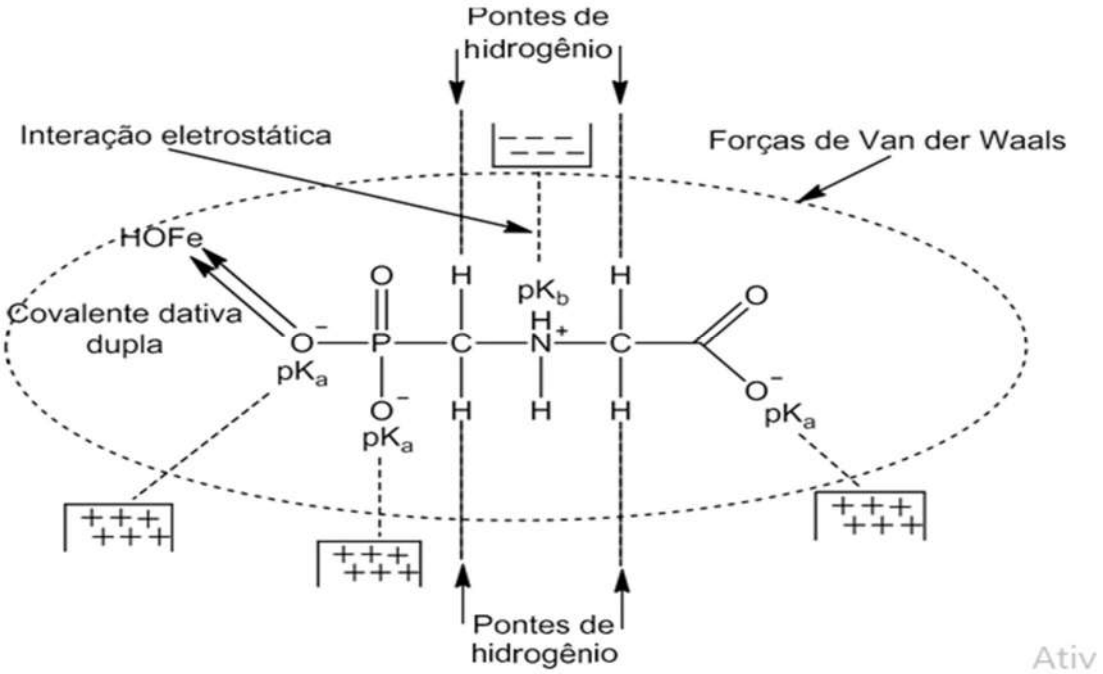


Figura 6. Esquema dos mecanismos envolvidos na sorção do glifosato em solo. Adaptado [72].

O glifosato é fortemente adsorvido pela maioria dos solos, ocorrendo rapidamente, nas primeiras quatro horas após a aplicação [50]. A adsorção reduz a concentração dos herbicidas na fração solubilizada do solo, removendo parte de sua ação potencial. O resultado é observado pelo decréscimo da disponibilidade biológica, na aceleração da velocidade de degradação química ou, simplesmente, devido ao retardamento do movimento de lixiviação [63].

Outro fator importante que determina a presença deste produto no solo é a atividade microbiana. As taxas de metabolismo do glifosato podem variar consideravelmente entre diferentes solos, que podem ser relacionados com o nível de atividade microbiológica [50]. Os microorganismos são os principais responsáveis pela degradação do glifosato [73]. Aproximadamente 50% da molécula original pode ser metabolizada em 28 dias chegando a 90% em 90 dias [44]. Por essa razão, metabólitos ou produtos da degradação do herbicida têm sido identificados. O primeiro metabólito da degradação do glifosato no solo é o AMPA, sendo formado pela ação microbiana [50], [73].

2.3.5. EFEITO EM MACRO E MICROORGANISMOS DO SOLO

O metabolismo do glifosato pelos microorganismos é a maior rota de degradação no solo, ocorrendo tanto em condições aeróbicas e anaeróbicas no perfil do solo [50]. Horizontes

superficiais do solo rico em matéria orgânica apresentam atividade biológica mais ativa, promovendo a decomposição rápida do herbicida, enquanto que em horizontes mais profundos a degradação da molécula é mais lenta em função da menor atividade microbiológica nas camadas mais profundas do solo [74]. O efeito do glifosato sobre a atividade microbiológica do solo, têm demonstrado um incremento da atividade microbiológica, principalmente em fungos, que utilizam o glifosato como fonte de carbono, nitrogênio e fósforo [75], [76].

Estudos recentes, demostram que glifosato reduz os microorganismos presentes em solo cultivado com soja geneticamente resistente ao herbicida, refletindo consequentemente na produtividade da cultura. [76], [78], constataram que o glifosato reduziu a atividade microbiana em dois tipos de solo avaliados (Neossolo quartzarênico e Latossolo vermelho), independente ou não do uso de calagem. Resultado semelhante foi encontrado por [69], onde a biomineralização do glifosato diminuiu com o aumento de aplicações, indicando efeito do herbicida sobre a atividade microbiológica do solo.

2.3.6. EFEITO SOBRE ORGANISMOS TERRESTRES

O glifosato é considerado ligeiramente tóxico, mas não apresenta bioconcentração [79].

Vários estudos relatam que os organismos terrestres são mais afetados pelos efeitos indiretos causados ao habitat natural, do que pelos efeitos diretos pela aplicação do herbicida [80], observaram que a aplicação de glifosato no dobro da dose recomendada, não apresentou nenhum efeito direto nos microartrópodos do solo. Porém, as composições e as densidades das espécies de plantas daninhas foram diretamente afetadas pelo glifosato, enquanto os microartrópodes tiveram efeitos indiretos.

3.3.7. PRESENÇA NA ÁGUA

Os herbicidas podem causar riscos ao meio ambiente quando são transportados para a superfície das águas, porque são tóxicos a flora e prejudiciais a fauna [81].

Para o glifosato as principais vias de dissipação na água são por degradação microbiológica e a união com sedimentos. O glifosato não se degrada rapidamente na água, mas em presença da microflora da água o glifosato se decompõe [82] e eventualmente em dióxido de carbono [83]. Tem-se observado outras vias metabólicas, inclusive degradação posterior do AMPA em fosfato inorgânico e CH_3-NH_3, e pela via das sarcosina a glicina [84]. Para [85], a grande solubilidade do glifosato e seus sais na água, sugerem que estes sejam considerados de elevada mobilidade em água, sendo que a união forte e rápida dos sedimentos

e partículas do herbicida, especialmente nas águas pouco profundas e turbulentas, ou naquelas que levam grandes cargas de partículas, removem o glifosato da solução do solo.

A persistência de glifosato em água é mais curta que sua persistência em solo. As formulações de glifosato são completamente solúveis em água por se dispersar rapidamente e não se acumular em altas concentrações no perfil hídrico. O glifosato se dissipa em águas superficiais rapidamente por ser adsorvido pelos sedimentos e degradado por microorganismos [86]. Para este mesmo autor, a persistência no meio aquático do glifosato pode se encontrar com valores de meia-vida de 7 a 21 dias [82] relatam que, a meia vida do glifosato e AMPA em ambientes aquáticos varia de 7 a 14 dias.

Para detectar a presença de glifosato e do metabólito AMPA nas águas dos canais de irrigação, um estudo foi realizado por [73] onde verificaram que em até 120 dias após aplicação, havia a presença do herbicida, concluindo que determinado nível de segurança só será alcançado 120 dias após a aplicação da formulação de glifosato.

A presença de resíduos de glifosato em águas superficiais na Europa foi verificada pela frequência de detecção, que não foi grande [87]. Os autores sugerem que a contaminação se deu pela aplicação do herbicida nas vias férreas. Este estudo recebeu apoio de outras pesquisas sobre a dissipação dos herbicidas aplicados nas vias férreas e estradas [88], que são locais de dissipação do herbicida.

A principal característica de um herbicida relacionada a sua capacidade de contaminação de águas subterrâneas, de acordo com critérios elaborados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos [143] e pelo índice [144] é o potencial de lixiviação. Nesse mesmo sentido, também se classifica o herbicida em relação à sua capacidade de contaminar as águas segundo o método de GOSS [142]. Conforme esses critérios, a movimentação no solo, e consequente classificação, é governada por características físico-químicas do composto, conforme Tabela 2.

Tabela 2. Classificação do glifosato quanto ao potencial de contaminação de água subterrânea (EPA e GUS) e superficial (GOSS), [43]

Método	Características	Classes
USEPA[1]	Solubilidade em água, coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo, constante da Lei de Henry, meia vida em solo e água e especiação.	Contaminante Potencial – CP Não contaminante - NC
GUS[2]	Meia vida no solo, coeficiente de adsorção à matéria orgânica.	Não Lixiviável – NL (GUS < 1,8) Faixa de Transição – FT (1,8<GUS >2,8) Provável Lixiviação – PL (GUS > 2,8)
GOSS[3]	Meia vida no solo, coeficiente de adsorção à matéria orgânica do solo e solubilidade em água.	Alto, médio e baixo Potencial de Contaminação de águas superficiais. Dissolvido em água ou Associado ao Sedimento (APCDA ou APCAS, MPCDA ou MPCAS, BPCDA ou BPCAS)

Fonte: [43]

Nesse sentido classifica-se o glifosato como CP segundo o método USEPA, NL pelo método de GUS e de MPCDA e MPCAS por GOSS conforme parâmetros descritos na Tabela 2 [43].

A persistência do glifosato em água é mais curta do que em solo, pois o glifosato é muito solúvel em água, dispersando-se rapidamente sem se acumular em altas concentrações no perfil hídrico [68].

Estudos para avaliar a estabilidade do glifosato indicaram que o mesmo mostrou-se estável em água com pH 3, 5, 6 e 9, a uma temperatura de 35 °C. Evidenciou-se também a estabilidade à fotodegradação em pH 5, 7 e 9, em solução tampão sob luz natural, e a meia-vida por hidrólise foi maior que 35 [90], dias indicando que o glifosato tem uma pequena propensão à decomposição por hidrólise [91].

Com relação ao efeito de glifosato em organismos aquáticos, um estudo realizado [89], verificou que caramujos aquáticos (Pseudosuccinae columella) quando exposto ao herbicida tiveram um incremento na postura de ovos e no teor de aminoácidos nos tecidos, tendo o herbicida efeito mais estimulante na reprodução, em vez de prejudicial.

Um estudo em condições de campo, realizado por [121] para verificar o efeito da aplicação direta de glifosato sobre anfíbios aquáticos e terrestres, observou que após três semanas da aplicação do produto houve morte de 96-100% das larvas dos anfíbios. Este autor quando realizou a aplicação em período pós metamorfose (juvenil), onde foi verificado morte

de 68-86% dos anfíbios juvenis um dia após tratamento. O autor conclui que o produto proporciona elevadas taxas de mortalidade de anfíbios.

2.3.8 PRESENÇA NO AR

A presença de glifosato no ar é pouco provável, já que, os diferentes sais de glifosato não têm pressão de vapor significativa e perdas na superfície tratada para atmosfera são pequenas [79]. Entretanto, gotículas podem estar presentes no ar e é a razão mais provável de que se detecte glifosato junto com outros agrotóxicos, na água da chuva, como ocorreu na União Européia [92]. Estes autores também observaram que, durante o período compreendido entre 1997 e 2001 se detectou glifosato unicamente na água da chuva na Bélgica em 2001, com uma frequência de 10% e uma concentração máxima de 6,2 µg/L.

2.4. TOXICOLOGIA DO GLIFOSATO

Conforme explicita à ultima [93], A reavaliação toxicológica do ingrediente ativo (IA) de agrotóxico Glifosato foi instruída por meio da Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 10, de 22 de fevereiro de 2008, devido a sua larga utilização no Brasil, aos relatos de intoxicação ocupacional e acidental, à necessidade de controle do limite máximo de impurezas do produto técnico, à solicitação de revisão da Ingestão Diária Aceitável por parte de empresa registrante e aos possíveis efeitos toxicológicos adversos desse IA. O escopo da reavaliação do Glifosato incluiu a verificação dos efeitos à saúde para os critérios proibitivos de registro, outros efeitos à saúde como intoxicações agudas ocupacionais ou acidentais, verificação dos limites máximos de impurezas do produto técnico e componentes dos produtos formulados toxicologicamente relevantes, revisão da ingestão diária aceitável e estabelecimento da dose de referência aguda e dos níveis aceitáveis de exposição ocupacional, a avaliação do risco dietético e do panorama do risco ocupacional dos produtos à base de Glifosato.

O Glifosato é o ingrediente ativo (IA) mais utilizado no Brasil, com 195.056,02 toneladas comercializadas em 2018. Quatro tipos de Glifosato vêm sendo comercializados: Glifosato-isopropilamônio, Glifosato-sal de dimetilamina, Glifosato-sal de potássio e Glifosato-sal de amônio. Além de agrotóxicos, o Glifosato também compõe a fórmula de produtos domissanitários, utilizados em jardinagem amadora, apesar de possuir concentração de ingrediente ativo máxima permitida de 1% (p/v), bastante inferior aos agrotóxicos, o que torna a exposição ao ingrediente ativo altamente prevalente na população em geral.

A aplicação de Glifosato está autorizada para as seguintes culturas e situações:

1. em pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, ameixa, arroz, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, coco, feijão, fumo, maçã, mamão, milho, nectarina, pastagem, pêra, pêssego, seringueira, soja, trigo e uva;
2. como maturador de cana-de-açúcar;
3. para eliminação de soqueira no cultivo de arroz e cana-de-açúcar;
4. em pós-emergência das plantas infestantes em florestas de eucalipto e pinus;
5. para o controle da rebrota do eucalipto;
6. como dessecante nas culturas de aveia preta, azevém e soja.

2.4.1. ATUALIZAÇÃO DA SITUAÇÃO TOXICOLÓGICA INTERNACIONAL DO GLIFOSATO

Canadá

A Agência Reguladora de Controle de Pragas Canadense [94] não verificou risco de uso do IA relacionadas à saúde e concluiu que o Glifosato não é carcinogênico ou mutagênico, a quantidade de resíduos encontrada em água e alimentos não representa risco para a população e os riscos ocupacionais e residenciais não são uma preocupação, desde que os produtos contendo Glifosato sejam utilizados de acordo com as instruções do rótulo.

Estados Unidos

A Agência de Proteção Ambiental Americana [95] concluiu que o Glifosato não é carcinogênico, mutagênico ou tem qualquer efeito sobre o desenvolvimento embrionário e manteve o entendimento de que não existe risco à saúde pública quando os produtos contendo Glifosato são utilizados de acordo com as bulas. Apesar do grande número de intoxicações agudas registradas nos EUA relacionados ao uso ocupacional do Glifosato, a Agência americana considerou as intoxicações de baixa severidade e não propôs qualquer restrição de uso a esses produtos, exceto pela limitação para 20% da concentração nos produtos formulados do adjuvante POEA.

Europa

A Autoridade Europeia para Segurança dos Alimentos [96] realizou a última análise de reavaliação do Glifosato com algumas atualizações mais recentes. O Glifosato não foi considerado carcinogênico, teratogênico ou desregulador endócrino pela Agência europeia. Posteriormente, em 2017, a EFSA publicou novo relatório de acompanhamento sobre a desregulação endócrina e reafirmou sua posição inicial de que as evidências não indicam

potencial de efeito tóxico sobre o sistema endócrino para o Glifosato. Devido à alta toxicidade dos produtos formulados causando casos graves de intoxicação aguda, que não poderia ser explicada pelo Glifosato, a EFSA concluiu pela impossibilidade de realização da avaliação de risco dos componentes implicados, em especial a POEA, pela ausência de estudos subcrônicos e crônicos específicos com esse componente para a derivação dos parâmetros de referência adequados para a avaliação de risco, e recomendou sua proibição nos produtos formulados contendo Glifosato em todos os países membros. Em dezembro de 2017, a Comissão Européia renovou a aprovação do Glifosato por cinco anos, prazo que expirará em dezembro de 2022. Três anos antes deste prazo, as empresas que quiserem manter seus produtos contendo Glifosato no mercado terão que submeter novo processo para avaliação da renovação do registro. Foram designados quatro Estados Membros (França, Hungria, Holanda e Suécia) para reavaliarem juntos cada produto formulado contendo Glifosato quanto à sua segurança.

2.4.2. EFEITOS TÓXICOS DO GLIFOSATO

Antes de abordarmos os efeitos toxicológicos deste composto, importa referir o que se sabe da sua (fármaco) cinética ou toxicocinética.

Após a ingestão de alimentos contaminados, o glifosato pode ser absorvido pelo intestino (20-40%), indo para a circulação sistémica. O seu metabolismo é muito limitado, apenas uma pequena quantidade de AMPA é eliminado nas fezes. AMPA é produzido pela microbiota gastrointestinal e, posteriormente, é excretado na urina até às 48 horas (tempo de semivida de 6-14 horas). E não aparenta ter potencial para bioacumulação [97].

Na avaliação ambiental dos agrotóxicos, eles são classificados quanto ao seu potencial de periculosidade ambiental, de acordo com aspectos de bioacumulação, persistência, potencial mutagênico e carcinogênico, podendo ser: altamente perigoso – classe I; muito perigoso – classe II; perigoso – classe III; e pouco perigoso – classe IV, conforme art. 3º da Portaria Normativa [98].

Com relação à avaliação toxicológica dos agrotóxicos, a Portaria nº 03/1992 do Ministério da Saúde, em seu item 1.4 estabelece as classes toxicológicas: Classe I – Produtos Extremamente Tóxicos; Classe II – Produtos Altamente Tóxicos; Classe III – Produtos Medianamente Tóxicos; Classe IV – Produtos Pouco Tóxicos. Importante apontar que tal critério considera apenas a toxicidade aguda e não as doenças de evolução temporal por exposição prolongada, as chamadas doenças crônicas.

O arcabouço normativo protetivo quanto aos agrotóxicos tem sido alvo de manobras de flexibilização, o chamado Novo Marco Regulatório para Agrotóxicos da ANVISA, que afasta

a [99] alterada pelas normativas [100], que dispõe sobre a avaliação e classificação toxicológica, RDC nº 295/2019, que dispõe sobre os A portaria nº 03 de 16 de janeiro de 1992 do MS redefiniu as regras de classificação toxicológica, buscando adequar-se aos padrões internacionais. Dessa forma, o glifosato, que antes pertencia à classe toxicológica II, passou a pertencer à classe IV, podendo induzir à falsa impressão de que esse composto se tornou menos tóxico [101].

A Resolução RDC nº 294/2019 modificou a classificação toxicológica dos agrotóxicos, partindo apenas do critério do dano agudo, como morte, subtraindo classificações toxicológicas importantíssimas, como os danos dermáticos e oculares, entre outros, consequentemente, houve um rebaixamento da classificação toxicológica de centenas de produtos já registrados pela ANVISA. Ademais, os novos registros de pesticidas apresentaram uma classificação que não condiz com as verdadeiras propriedades perigosas, tanto para a saúde humana, quanto para a saúde ecossistêmica, por fim, invisibilizou-se completamente os danos inerentes da utilização de pesticidas. Dessa forma, os produtos anteriormente classificados como extremamente tóxicos por provocarem corrosão ou serem irritantes cutâneos ou oculares, pela atual normativa, serão reclassificados, por somente considerar a análise do risco morte [102].

As classes dos agrotóxicos variam de I a IV, conforme apresentado acima e esta classificação permite a interpretação do grau de perigo dos agrotóxicos frente a saúde humana, facilitando a identificação e a dimensão do risco na manipulação destes produtos [104].

Tabela 3. Classificação dos agrotóxicos quanto à classe toxicológica [103].

Classificação	**Cor da faixa**	**DL 50 mg kg^{-1}**	**Dosagem capaz de matar um adulto**
Classe I: extremamente tóxico	Vermelha	0 - 50	Algumas gotas
Classe II: altamente tóxico	Amarela	50 – 500	Algumas gotas/ 1 colher de chá
Classe III: mediamente tóxico	Azul	500 – 5000	1 colher de chá/ 2 colheres de sopa
Classe IV: pouco tóxico	Verde	> 5000	2 colheres de sopa/ 1 copo

DL_{50}: Dosagem letal para 50% dos organismos.

Fonte: [103]

DL_{50} expressa o valor da dose média letal, por via oral, representada por miligramas do produto tóxico por quilograma de peso vivo, necessários para matar 50% dos animais testados. Essa classificação trata apenas a toxicidade da formulação e refere-se a dose necessária para causar a morte a curto prazo, mas não considera efeitos a longo prazo ou quanto ao modo de ação dessas substâncias, pois algumas podem causar danos específicos consideráveis [105].

2.4.3. TOXICIDADE AGUDA DO GLIFOSATO

O glifosato é considerado de baixa toxicidade aguda para diferentes espécies de animais, com uma dose oral LD_{50} entre 0,7 e 11,0 $mg.kg^{-1}$ de massa corporal [106].

A interação entre o glifosato e os ingredientes surfactantes ativos adicionados em sua formulação, revela um efeito antagonista da toxicidade do glifosato devido ao potencial tóxico dessas substâncias [107], [108], [31].

O principal metabólito do glifosato, apresenta também baixa toxicidade aguda, com LD_{50}: 8,3 $mg.kg^{-1}$ de massa corpórea para ratos, e é pouco irritante para os olhos. Contudo, estudos indicam que esse composto pode causar uma série de problemas toxicológicos em mamíferos pois testes subcrônicos em ratos mostraram que o AMPA foi o responsável por uma queda no peso das fêmeas, aumentou a acidez da urina em ambos os sexos, fez decair a massa do fígado dos machos em todas as doses testadas e excessiva divisão celular no revestimento da bexiga e em parte do rim em ambos os sexos [109].

2.4.4. TOXICIDADE CRÔNICA DO GLIFOSATO

Apesar da toxicidade do glifosato ser considerada relativamente baixa [6], [106], [109], esse herbicida pode causar defeitos crônicos de nascimento em determinadas espécies de animais se administrado em doses elevadas e por um período prolongado. A dose diária aceitável (ADI) por massa corpórea deste composto é consideravelmente baixa (ADI = 0,05 $mg.kg^{-1}.d^{-1}$). Em seres humanos, estudos crônicos de alimentação não mostraram perda de peso, efeitos ao sangue e pâncreas ou, ainda, evidência de carcinogenicidade. No entanto, estudos feitos com ratos demonstraram perda de peso, descarga nasal e morte de matrizes grávidas, além de desordens digestivas [31]. Segundo SUN e colaboradores [110], um monitoramento avaliativo tem sido feito em uma variedade de organismos incluindo mamíferos, pássaros, peixes, insetos e a microflora. Pesquisas *in vivo* e *in vitro* em animais sugerem que estas substâncias podem ser teratogênicas,

mutagênicas e carcinogênicas.

Em plantas, o glifosato apresenta grande toxicidade, exceto em caules suberizados (aparência de cortiça, típico da vegetação do cerrado). Os efeitos agudo e crônico em seres humanos, são citados como sendo: dermatite de contato e síndrome tóxica após a ingestão de doses elevadas (epigastralgia, ulceração ou lesão de mucosa gástrica, hipertermia, anúria, oligúria, hipotensão, conjuntivite, edema orbital, choque cardiogênico, arritmias cardíacas, edema pulmonar não- carcinogênico, pneumonite, necrose tubular aguda, elevação de enzimas hepáticas [11], [31].

A toxicidade do glifosato em mamíferos e pássaros é relativamente baixa, no entanto, por ser não seletivo e de largo espectro de atividade, esse produto fitossanitário conduz à destruição de ambientes naturais e de [43] de alimento de alguns pássaros e anfíbios, levando à redução das populações [31]. Quanto a toxicocinética, o glifosato é metabolizado principalmente em AMPA o qual aparece no plasma sanguíneo cerca de 3,5 horas após a ingestão e ambos os compostos são excretados através da urina em até 7 dias. A toxicocinética relaciona os processos de absorção, distribuição, armazenamento, a biotransformação e eliminação do agente tóxico em função do tempo, e depende da quantidade desse atuando no organismo e da concentração dele no plasma [112].

Em ambientes aquáticos, a toxicidade do glifosato é acentuada com o aumento da temperatura e do pH [31]. Os peixes e os invertebrados aquáticos são os mais sensíveis a este herbicida e aos outros componentes, como aditivos surfactantes, presentes nas formulações comerciais [113].

2.5. ENQUADRAMENTO LEGAL DO GLIFOSATO

O marco na legislação de agrotóxicos foi o advento da Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989 (Lei dos Agrotóxicos). Umas das inovações trazidas foi a proibição do registro de agrotóxicos com características teratogênicas, carcinogênicas ou mutagênicas, como a determinação, a imediata avaliação aos titulares de registros de produtos que têm como componente os organoclorados a imediata avaliação.

A Portaria nº 3, 16 de janeiro de 1992, da Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, tratou de temas relacionados ao risco ocupacional e dietético, bula e rotulagem de agrotóxicos, critérios e procedimentos para avaliação e classificação toxicológica. A Lei nº 9.294, de 15 de julho de 1996, posteriormente alterada pela Lei nº 10.167, de 27 de dezembro de 2000, estabeleceu restrições ao uso e à propaganda de produtos, incluídos

os defensivos agrícolas. Já a Lei nº 9.974, de 6 de junho de 2000, trouxe maiores especificações quanto às embalagens de agrotóxicos, com destaque à obrigatoriedade de devolução das embalagens vazias aos estabelecimentos comerciais em que foram adquiridos, no prazo de até um ano da data da compra. A Política Nacional de Resíduos Sólidos, instituída pela Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010, determinou aos fabricantes, importadores, distribuidores e comerciantes a obrigatoriedade de estruturar e implementar sistemas de logística reversa, mediante retorno dos produtos após o uso pelo consumidor, de forma independente do serviço público de limpeza urbana e de manejo dos resíduos sólidos, os agrotóxicos, seus resíduos e embalagens. A novidade desta Lei foi a previsão da responsabilidade civil compartilhada pelo ciclo de vida dos produtos entre o Poder Público, o setor empresarial e a coletividade.

Os órgãos federais brasileiros responsáveis pelo registro de agrotóxicos (patenteados ou genéricos) são o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) e o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Renováveis (IBAMA). Estes, por meio de Resoluções e Portarias, normatizam diversas situações relacionadas a critérios e exigências para avaliação e classificação toxicológica, lista de componentes, pré e pós-registros, reavaliações, licenciamento, controle, fiscalização e monitoramento de serviços, produtos e comércio.

Não existe legislação brasileira que defina limites máximos de resíduos para qualquer pesticida em solos, entretanto, a legislação estabelece normas e critérios para a realização de testes preliminares para a avaliação ecotoxicológica de pesticidas. Estes testes consistem em estudos de biodegradabilidade, adsorção/dessorção e mobilidade. Estudos que avaliem o comportamento e destino dos pesticidas em solos de regiões tropicais são limitados em relação àqueles efetuados em regiões de clima temperado. Alguns países definem valores de segurança para alguns ingredientes ativos, de modo que quando se possui concentrações superiores às estabelecidas é necessário tomar medidas corretivas [114].

A Lei 9.433, de 8 de janeiro de 1997, instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos e criou o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, baseada nos fundamentos de que a água é um bem de domínio público, é um recurso natural limitado dotado de valor econômico e cujo uso prioritário, em situações de escassez, deve ser o consumo humano e dessedentação de animais, e a gestão dos recursos hídricos visa proporcionar o uso múltiplo das águas (BRASIL, 1997).

No Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA), na Resolução n° 430/2011, que complementa e altera a Resolução CONAMA nº 357/2005 [7], estabelece para águas superficiais de classe 1 e 2 limite máximo de glifosato de 65 $\mu g.L^{-1}$, e para águas

superficiais de classe 3 limite máximo de 280 µg.L^{-1}. Já em âmbito internacional, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) estabelece limite de 700 µg.L^{-1} para o glifosato em água potável. Na legislação europeia, o limite máximo tolerável é de 0,1 µg.L^{-1} definido para todos os pesticidas [115]. Devido à capacidade de ficar adsorvidos nas partículas do solo, a contaminação das águas superficiais ou subterrâneas com os analitos é considerada de baixo potencial [115]. Entretanto, alguns trabalhos disponíveis na literatura evidenciam a detecção de glifosato e AMPA em diferentes ambientes aquáticos. Conforme pode ser observado na Tabela 4, a concentração dos analitos em amostras de águas superficiais variou de 1,082 a 1600 µg.L^{-1} de glifosato e 0,90 a 400 µg.L^{-1} de AMPA, valores muito superiores aos determinados em águas subterrâneas, cujos valores máximos detectados foram de 24 e 19 µg.L^{-1} de glifosato e AMPA, respectivamente.

Tabela 4. Concentração de Glifosato e AMPA em ambientes aquáticos

Amostras	Concentração de Glifosato (µg L^{-1})	Concentração de AMPA (µg L^{-1})	Local do estudo	Referências
Superficiais	1600	-	Argentina	AVIGLIANO *et al.*, 2015
	1,082	1,925	França	BOTTA *et al.*, 2009
	7,7	-	Portugal	PINTO; SOARES; FERREIRA, 2018
	430	400	EUA	COUPE *et al.*, 2011
	427	41	EUA	SCRIBNER *et al.*, 2007
	50	48,9	Europa	HORTH *et al.*, 2009
	45	-	Sri Lanka	GUNARATHNA *et al.*, 2018
	4,52	0,90	Argentina	BERMAN *et al.*, 2018
Subterrâneas	4	11	Sri Lanka	GUNARATHNA *et al.*, 2018
	4,7	2,6	EUA	SCRIBNER *et al.*,2007
	24	19	Europa	HORTH *et al.*, 2009

Fonte: Elaborado pelo autor, 2022.

Dezesseis anos depois o Ministério da Saúde publicou a Portaria n° 888, de 04 de maio de 2021, a qual dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade. A referida portaria, traz como modificações, a retirada de substâncias químicas que faziam parte do padrão de potabilidade e definiu-se os valores máximos permitidos (VMP) de cada substância na água com base em uma avaliação quantitativa de risco químico. Estimativa esta, feita com largas margens de segurança (BRASIL, 2021), conforme Tabela 5.

Tabela 5. Agrotóxicos e VMP listados na Portaria 888/21

Agrotóxicos	Valor Máximo Permitido (VMP), µg L^{-1}
2,4 D + 2,4,5 T	30
Alaclor	20
Aldicarbe + Aldicarbe sulfona + Aldicarbe sulfóxido	10
Aldrin + Dieldrin	0,03
Atrazina	2
Carbendazim + benomil	120
Carbofurano	7
Clordano	0,2
Clorpirifós + clorpirifós-oxon	30
DDT + DDD + DDE	1
Diuron	90
Endossulfan (α, β e sais)	20
Endrin	0,6
Glifosato + AMPA	**500**
Lindano (gama HCH)	2
Mancozebe	180
Metamidofós	12
Metolacloro	10
Molinato	6
Parationa metílica	9
Pendimetalina	20
Permetrina	20
Profenofós	60
Simazina	2
Tebuconazol	180
Terbufós	1,2
Trifluralina	20

Fonte: MS,[6].

As leis e portarias mostram que a regulamentação dessas substâncias é de suma importância e tem atraído a atenção de órgãos governamentais no mundo todo. A Comunidade Europeia por meio da COUNCIL DIRECTIVE de 15 de julho de 1980 estabeleceu em 0,1 μg L^{-1} a concentração máxima admissível de qualquer agrotóxico e produtos, desde que a totalidade desses compostos não ultrapasse 0,5 μg.L^{-1}. Por outro lado, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA, do inglês Environmental Protection Agency), estabelece níveis máximos para agrotóxicos individuais em água destinada ao consumo humano, baseados em estudos toxicológicos e epidemiológicos [116], sendo o limite estabelecido de 700 μg.L^{-1} para o glifosato em água potável, enquanto o Ministério da Saúde através da Portaria n° 888, de 04 de maio de 2021, fixa em 500 μg.L^{-1} para a soma de glifosato e AMPA em água para consumo humano conforme dados apresentados na Tabela 5.

Devido as propriedades herbicidas do glifosato e do seu principal metabólito, o AMPA, bem como a intensa utilização em várias culturas, é de grande importância a implementação de programas de monitoramento e estabelecimento de métodos analíticos validados, aplicáveis a esses compostos presentes no meio ambiente, sejam em baixos, moderados ou elevados níveis de concentração e às matrizes ambientais complexas.

2.5.1 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS CONFORME RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357/05

O Decreto 3.766 [163], anexo C, que enquadra os cursos d'água do Estado de Alagoas na classificação estabelecida pela Portaria n° GM-0013 de 15 de janeiro de 1976 do Ministério do Interior, utilizando como base a destinação dada a suas águas. São considerados classe I os rios cujas águas se destinam ao abastecimento doméstico, sem ou com prévia desinfecção e classe II aqueles cujas águas se destinam ao mesmo fim, após submetidas a tratamento convencional e também à irrigação de hortaliças ou plantas frutíferas e à recreação de contato primário (natação, esqui aquático e mergulho). Os enquadramentos definidos nesse decreto não abrangem todos os cursos d'água pertencentes ao domínio do Estado de Alagoas.

O Art. 7 prevê posterior classificação dos demais rios após conclusão de estudos efetuados pela Coordenação do Meio Ambiente. Trinta anos depois, um segundo decreto [164], revogou o primeiro.

> Considerando a necessidade de adequação da legislação ambiental e de recursos hídricos do Estado à legislação federal vigente, particularmente quanto classificação dos corpos d'água definidos pela Resolução n° 357/2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA.

No Brasil, o órgão responsável pela classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelecer as condições e padrões de lançamentos de efluentes, é o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Criado em 1981 pela Lei 6.938/81 é um órgão colegiado de caráter normativo, deliberativo e consultivo do Ministério do Meio Ambiente. A Resolução CONAMA 357/2005 [7], determina que o enquadramento deve estar baseado não necessariamente em seu estado atual, mas nos níveis de qualidade que deveriam possuir para atender às necessidades da comunidade, de modo a assegurar seus usos preponderantes, atuais e futuros, determinando reduções de custo em combate à poluição das águas mediante ações preventivas permanentes.

A Resolução CONAMA 357/05 [7], que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, define enquadramento da seguinte forma:

> Estabelecimento da meta ou objetivo de qualidade da água (classe) a ser, obrigatoriamente, alcançado ou mantido em segmento de corpo de água, de acordo com os usos preponderantes pretendidos, ao longo do tempo.

Para realizar o controle da poluição das águas de rios e reservatórios utilizam-se os padrões de qualidade, que definem os limites de concentração a que cada substância presente na água deve obedecer. Esses padrões dependem da classificação dos corpos d'água. Essa classificação se dá de acordo com a salinidade: água doce (salinidade inferior ou igual a 0,5 ‰), salobra (salinidade superior a 0,5 ‰ e inferior a 30 ‰) e salina (salinidade superior a 30 ‰).

A Resolução CONAMA no 357/2005 [7], dividiu as águas do território nacional em águas doces, salobras e salinas, em função dos usos previstos foram criadas treze classes. Nas classes relativas à água doce, a classe especial pressupõe os usos mais nobres, classe I ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado, classe II ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional, classe III ao abastecimento para

consumo humano, após tratamento convencional ou avançado, e a classe IV os usos menos nobres.

A cada uma dessas classes corresponde uma determinada qualidade a ser mantida no corpo d'água. Para isso foram estabelecidos limites e/ou condições em função de sua destinação final ou segundo seus usos preponderantes.

O Art. 38 estabelece que o enquadramento dos corpos d' água dar-se-á de acordo com as normas e procedimentos definidos pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH) e Conselhos Estaduais. Contudo, o Art.42 salvaguarda que enquanto não aprovados os respectivos enquadramentos, as águas doces serão consideradas classe II, as salinas e as salobras classe I, exceto se as condições de qualidade atuais forem melhores, o que determinará a aplicação da classe mais rigorosa correspondente, CONAMA 357/2005 [7].

Tabela 06 - Classificação conforme a Resolução CONAMA Nº 357/05 [7]

ENSAIO ANALÍTICO	UNIDADE	CONAMA Nº357/2005 Classe I	CONAMA Nº357/2005 Classe II	CONAMA Nº357/2005 Classe III	CONAMA Nº357/2005 Classe IV
Oxigênio Dissolvido (OD)	$mg.L^{-1}$	Min. 6,0	Min. 5,0	Min. 4,0	Min. 2,0
pH	UpH	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0	6,0 a 9,0
Turbidez	NTU	Máx. 40,0	Máx. 100,0	Máx. 100,0	Não Aplicável
Sólidos Dissolvido Totais	$mg.L^{-1}$	500,0	500,0	500,0	NA
Óleos e Graxas	$mg.L^{-1}$	Visualmente Ausente	Visualmente Ausente	Visualment e Ausente	Visualmente Ausente
Lítio Total	$mg.L^{-1}$	2,5	2,5	2,5	NA
Sódio Total	$mg.L^{-1}$	NA	NA	NA	NA
Amônio Total	$mg.L^{-1}$	NA	NA	NA	NA
Potássio Total	$mg.L^{-1}$	NA	NA	NA	NA
Cálcio Total	$mg.L^{-1}$	NA	NA	NA	NA
Magnésio Total	$mg.L^{-1}$	NA	NA	NA	NA
Fluoreto Total	$mg.L^{-1}$	1,4	1,4	1,4	1,4
Nitrito Total	$mg.L^{-1}$	1,0	1,0	NA	NA
Brometo Total	$mg.L^{-1}$	NA	NA	NA	NA
Nitrato (Como N)	$mg.L^{-1}$	10,0	10,0	10,0	10,0
Cloretos (Cl-)	$mg.L^{-1}$	250,0	250,0	250	NA
Sulfato Total	$mg.L^{-1}$	250,0	250,0	250,0	NA
Fósforo Total (ambientes lótico)	$mg.L^{-1}$	Máx. 0,1	Máx. 0,1	Máx. 0,15	NA
Glifosato	$mg.L^{-1}$	0,065	0,065	0,280	NA

Glifosato+Ampa	$mg.L^{-1}$	-	-	-	-

Fonte: CONAMA Nº 357/ 2005 [7]

*NA = Não Aplicável

2.6 MÉTODOS DE ANÁLISE DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM ÁGUA

Apesar do herbicida ser citado como pouco tóxico, há evidências de efeitos deletérios em seres humanos devido à toxicidade ambiental, causando danos indiretos e também levando à resistência de algumas espécies de ervas que se adaptam após o uso prolongado do herbicida.[31].

Em função da ampla utilização do glifosato em todo o mundo, o desenvolvimento de métodos de extração e análise que permitam a detecção e quantificação do herbicida em amostras naturais são de suma importância.

A molécula do glifosato apresenta elevada polaridade e ausência de cromóforo. Por estes motivos, a determinação do glifosato por cromatografia necessita de adaptações que permitam sua detecção. Tais adaptações incluem, basicamente, reações de derivação ou, ainda, alteração de alguma propriedade física que possa ser relacionada à quantidade de glifosato na amostra. Embora em algumas análises as alterações da estrutura da molécula do herbicida sejam feitas ainda durante as etapas de extração, na maioria das vezes, os procedimentos de derivação são feitos durante a análise propriamente dita, em etapas que antecedem a separação cromatográfica ou em reação pós-coluna. Extrações de glifosato e seu principal metabólito em amostras de água são feitas, em geral, utilizando-se resinas de troca iônica ou, ainda, com prévia derivação e transformação em compostos apolares que podem ser, em função do agente derivatizante, mais facilmente extraídos [31].

2.6.1. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

A alta polaridade da molécula do glifosato e do seu metabólito tem levado ao desenvolvimento de muitos métodos de análise baseados em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), de modo que a maioria das investigações relatadas em diversas literaturas apresentada para este herbicida se referem a esta técnica analítica. A dificuldade desta análise se refere à forma de detecção dos compostos, visto que ambos não possuem grupos cromóforos que possam ser detectados diretamente por detectores colorimétricos ou de UV, acima de 200 nm, fazendo necessário, portanto, o uso de reações de derivação, geralmente em pós-coluna, a

fim de se obter um derivado que responda a estes detectores. Pode-se também, após derivação, utilizar detectores de fluorescência [117]. A Tabela 7 apresenta os métodos de determinação do Glifosato e seu produto de degradação por CLAE.

Tabela 7. Métodos de determinação do Glifosato e seu produto de degradação por CLAE.

Amostra	Derivação	Coluna e eluição	Detecção
Água	FMOC-Cl	FM: ácido trifluoroacético Coluna: C18	UV (264 nm)
Água	Hipoclorito, OPA, mercaptoetanol (pós-coluna)	FM: KH_2PO_4 (pH 1,9) Coluna: catiônica	Fluorescência λ_{exc} = 340 nm λ_{em} = 455 nm
	Hipoclorito, OPA, mercaptoetanol (pós-coluna)	FM: KH_2PO_4 (pH 2,1) Coluna: C18	Fluorescência λ_{exc} = 340 nm λ_{em} = 455 nm
	Hipoclorito, OPA, N,N-dimetil-2-mercaptoetilamina (pós-coluna)	FM: KH_2PO_4 (pH 2,05) Coluna: específica para glifosato (troca catiônica, K^+)	Fluorescência λ_{exc} = 340 nm λ_{em} = 440 nm
	Cloreto de dansila		Fluorescência λ_{exc} = 340 nm λ_{em} = 550 nm
Água	FMOC-Cl	Coluna: C18	EM/EM
		FM: solução de Na_2CO_3 e $NaHCO_3$ (pH 10,30; isocrática) ou de Na_2CO_3 e $NaHCO_3$ (pH 10,30) (eluente A) e os mesmos sais em pH 10,08 (gradiente) Coluna: troca aniônica	EM
	Ru(tris-(2,2'-bipiridil))$_3^{2+}$(pós-coluna)	FM: solução de ácido nítrico (pH 2,5) - Coluna: troca catiônica	Quimiluminescência
	Ru(tris-(2,2'-bipiridil))$_3^{2+}$(pós-coluna)	FM: tampão fosfato (pH 9) - Coluna: troca aniônica FM: solução de Ru(tris-(2,2'-bipiridil))$_3^{2+}$ em acetonitrila/tampão fosfato- Coluna: troca aniônica	
	Iodeto de potássio, ácido sulfâmico e ácido acético (pós-coluna)	FM: solução de ácido sulfúrico Coluna: troca aniônica	Quimiluminescência

Fonte: [167]

2.6.2 DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA USANDO DETECÇÃO POR UV

Em 1983, [118] publicou trabalho de determinação de glifosato por cromatografia líquida e detecção direta por UV, realizando um estudo colaborativo, no qual 20 laboratórios analisaram três pares de amostras combinadas, contendo alto teor do herbicida (41 a 96%). As amostras foram dissolvidas na fase móvel, tampão fosfato pH 1,9, contendo 4% de metanol, em um fluxo de 2,3 mL/min. Foi utilizada uma coluna de Partisil-10 SAX. A detecção foi realizada em 195 nm, com coeficientes de variação de 0,88 a 1,7% [119], utilizando o mesmo método em formulados do herbicida, obtiveram resultados similares. No entanto, segundo Morovjan e

colaboradores [120], é possível obter limites de detecção de 10 µg/L utilizando coluna Dionex PAX-500 e fase móvel de tampão fosfato pH 3,15 e acetonitrila.

A sensibilidade do método pode ainda ser melhorada com uma etapa de derivação, obtendo-se um derivado que absorva em comprimento de onda maior [127] derivaram o herbicida com metanol/fenil-isotiocianato/trietilamina/água (7:1:1:1), utilizando para a separação cromatográfica uma coluna recheada com material de C18 (4 µm) e eluindo com gradiente de acetonitrila em tampão acetato de sódio (pH 6,45) e acetonitrila/água/metanol. O comprimento de onda usado na detecção foi 254 nm, resultando em adequada linearidade entre 0,05 e 10 nmol do herbicida. As recuperações obtidas foram superiores a 77%.

2.6.3. DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA COM DETECÇÃO COLORIMÉTRICA

Para determinação colorimétrica é necessária a derivação obtendo-se, assim, compostos coloridos. Uma alternativa é derivá-lo com 1-fluoro-2,4-dinitrobenzeno na presença de etanol e $NaBH_4$. Os derivados são extraídos com acetato de etila, evaporados até secura, dissolvidos em água e depois separados em cartucho C18. Neste caso, a eluição foi feita com mistura de brometo de tetraetilamônio 0,02 mol L^{-1} e tampão fosfato de sódio pH 3,2. A detecção foi realizada em 405nm, obtendo-se limite de detecção de 0,05 µg/g [128], [129] procederam a derivação em pós-coluna com ninhidrina, a 100 ºC e detecção em 570 nm. Os limites de detecção obtidos foram em torno de 0,03 µg/g para glifosato. No entanto, melhor sensibilidade para glifosato poderia, ainda, ser obtida se fosse utilizada temperatura mais elevada durante a reação em pós-coluna. A separação cromatográfica foi feita em coluna catiônica, a 50 ºC, eluindo com tampão fosfato em pH 1,9, contendo 4% de metanol.

2.6.4. DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA COM DETECTOR DE FLUORESCÊNCIA

Certamente a determinação por fluorescência é o método de detecção mais aplicado na análise cromatográfica de glifosato devido à maior sensibilidade e seletividade deste tipo de detecção, se comparada com a detecção por absorção no UV-VIS. Desta forma, glifosato e seu produto de degradação podem ser devidamente transformados em compostos fluorescentes através de reações de derivação específicas. Dentre os reagentes mais utilizados estão o oftalaldeído (OPA), o FMOC-Cl e o cloreto de p-toluenosulfonila. A derivação com OPA é bastante citada na literatura. Neste caso, glifosato é previamente oxidado a glicina, em meio

alcalino e em temperaturas superiores a 40ºC. Para formação de um composto fluorescente mais estável, a reação é feita em presença de mercaptoetanol [130], [131] utilizaram reação em pós-coluna, oxidando o glifosato com hipoclorito em pH 9,1, reagindo, em seguida, com OPA e 2-mercaptoetanol em metanol (pH 9,2). A separação cromatográfica de glifosato e AMPA foi realizada em coluna Ionosphere A, eluídos com KH_2 PO_4 em pH 2,1, sendo medidos em 400 nm, com excitação em 360 nm. Recuperações em torno de 80% foram obtidas. Em outro estudo [132] a coluna cromatográfica foi substituída por coluna catiônica, operada a 50 ºC, eluída com KH_2 PO^4 (pH 1, 9) em metanol, usando as mesmas reações em pós-coluna, porém utilizando excitação em 340nm e emissão em 455 nm. Recuperações similares às anteriormente citadas foram obtidas para glifosato e AMPA, com limite de detecção de 0,05 a 5 µg/g.

2.6.5 DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Segundo [133], a determinação cromatográfica de glifosato com detecção por espectrometria de massas (EM) sem derivação não é suficientemente eficiente [134] realizaram derivação com FMOC-Cl, seguido de separação cromatográfica utilizando coluna C18. Foi utilizado CLAE/EM/EM com ionização por "eletrospray", monitorando-se três fragmentos para o herbicida e seu produto de degradação, melhorando a seletividade do método [133], substituíram a coluna C18 por uma de troca aniônica, testando duas eluições: a primeira isocrática com mistura de carbonato e bicarbonato de sódio em pH 10,30 e outra em gradiente de eluição onde o eluente 'A' era a mistura já citada e o eluente 'B' uma mistura dos mesmos sais, em pH 10,08. O uso de gradiente de eluição resultou em melhores cromatogramas, aumentando a sensibilidade do método. Glifosato foi determinado por fragmento característico, m/z 168.

2.6.6. DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA COM QUIMILUMINESCÊNCIA

A análise por cromatografia líquida usando detecção por quimiluminescência foi testada em três metodologias: a primeira utilizando coluna de troca catiônica, eluída com ácido nítrico em pH 2,5 acoplada a uma pós-coluna com adição de Ru(tris-(2,2'-bipiridil))$_3$ $^{2+}$; a segunda com coluna de troca aniônica, eluída com tampão fosfato em pH 9, acoplada a pós-coluna com adição de Ru(tris- (2,2'-bipiridil))$_3$ $^{2+}$ em tampão fosfato; e a terceira metodologia utilizando a mesma coluna de troca aniônica citada anteriormente, mas eluída com Ru(tris-(2,2'-bipiridil))$_3$

$^{2+}$ em acetonitrila/tampão fosfato em pH 9,8 (1:9), sem necessidade de pós-coluna [135]. Todas as três metodologias utilizaram detecção por quimiluminescência, usando cela de 2,5 µL, com eletrodo de trabalho de carbono mantido a 1,25 V e eletrodo de referência de Ag/AgCl. Obteve-se limite de detecção de 0,01 µmol.L-1[136] utilizaram coluna cromatográfica de troca aniônica, eluída com ácido sulfúrico, e pós-coluna mergulhada em água a 70 ºC, reagindo-se com iodeto de potássio, ácido sulfâmico e ácido acético. O monóxido de nitrogênio gerado foi arrastado por Hélio para a cela, obtendo-se recuperações de 67 a 100%.

2.7. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA EM CAMADA DELGADA (CCD)

Embora pouco aplicável as amostras ambientais devido à baixa sensibilidade, A cromatografia é definida como a separação de dois ou mais compostos diferentes por distribuição entre fases, uma das quais é estacionária e a outra móvel.

Uma técnica aplicada para esse tipo de método, são a utilização de placas de Fixiona 50-X8 (forma Na^+), operadas a 50 ºC fase estacionária e utilizando solução de $Ba_2B_4O_7$ como fase móvel. Detecntando com ninhidrina 1% em acetona e acetato de cádmio em solução aquosa de anidrido acético em meio ácido (5:1).

2.8. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA GASOSA (CG)

A técnica de cromatografia gasosa é a segunda mais amplamente empregada para determinação de glifosato. Para a determinação do herbicida por CG, faz-se necessária uma prévia derivação para obtenção de composto volátil, porém, esta técnica apresenta a vantagem da ótima sensibilidade. Os métodos de análise deste herbicida e seu produto de degradação por CG são mostrados na Tabela 8 - Determinação de glifosato e AMPA por CG.

Tabela 8 - Determinação de glifosato e AMPA por CG

Amostra	Derivação	Condições analíticas	Detecção
Água	TFAA e TFE	-	EM
Água Solo Raízes	Cloroformiato de isopropila e diazometano	Temp.: 170-270ºC (10ºC/min) Gás de arraste: N_2	FC
Água potável	Anidrido trifluoroacético e TFE		DNP
Água Solo	N-isobutoxicarbonilmetilester	Temp.: 170-270ºC (10ºC/min) Gás de arraste: N_2	FC/EM

Fonte: [167]

2.8.1. DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Conforme [137], determinou glifosato por CG após derivação com Nmetil-N-(t-butildimetilsilil)trifluoroacetamida em DMF, obtendo-se, assim, um composto volátil. A análise cromatográfica foi realizada em coluna DB-1, com gradiente de temperatura de 100 a 300 ºC, a 8 ºC/min, utilizando He a 1mL/min como gás de arraste. A detecção foi realizada por EM utilizando ionização por impacto de elétrons (IE) ou com ionização química (IQ) com isobutano como gás reagente. Dois fragmentos característicos foram utilizados para quantificação. No estudo foram obtidos limites de detecção de 10 ng, para IE, e 20 ng, para IQ, de glifosato em soluções padrão.

Outra reação de derivação foi feita com TFAA e TFE [138]. Amostras de água previamente tratadas em colunas de troca iônica, foram concentradas e retomadas com os reagentes de derivação. A reação foi feita por 1 h a 100 ºC. Após evaporação e redissolução em acetato de etila, os extratos contendo os derivados de glifosato foi analisado por CG/EM, identificado por três íons característicos. Boa linearidade foi obtida para o pesticida e seu metabólito (0,1 a 2,5 mg/L), embora baixos limites de detecção e quantificação tenham sido obtidos (0,05 e 0,1 mg/L).

2.8.2. DETERMINAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECÇÃO POR FOTOMETRIA EM CHAMA

Os colaboradores [139] puderam determinar glifosato em grãos, utilizando CG após derivação com trimetilortoacetato a 80 ºC por 1,5 h. Antes da análise propriamente dita, foi necessária uma etapa de purificação. A análise cromatográfica foi feita com programação de temperatura de 50 ºC até 250 ºC, utilizando hélio como gás de arraste e detecção por FC. Recuperações superiores a 70% foram observadas. Melhor sensibilidade foi, ainda, obtida [140] , que derivaram o glifosato com cloroformiato de isopropila e diazometano, analisando por CG, com programação de temperatura de 170 até 270 ºC a 10 ºC/min, usando nitrogênio como gás de arraste a 10 mL/min e obtendo limites de detecção de 8 a 20 pg.

2.9. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

A cromatografia de troca iônica, também conhecida como cromatografia de íons (termo criado por em 1975 [17], é uma técnica de determinação e quantificação de cátions e ânions, utilizando-se detectores de troca iônica. O mecanismo que rege o processo de separação na cromatografia iônica é a interação eletrostática entre os íons presentes na amostra que interagem com a superfície da fase estacionária que possui grupos com cargas.

Apesar de recente, o método já é reconhecido para detecção de ânions inorgânicos, cátions inorgânicos (metais alcalinos e alcalinos terrosos), metais de transição, ácidos carboxílicos de baixo peso molecular, compostos organofosforados, complexos metálicos, entre outros.

Em 1975 [17], introduziram a cromatografia de íons através do desenvolvimento de uma célula de condutividade como detector combinado com um método químico de redução da condutividade, resolvendo assim o problema da alta condutância dos eluentes.

Na década de 1980 desenvolveu-se colunas de alta eficiência com partículas de diâmetro de 5 a 8 µm e com isso, foi possível reduzir o tempo de análise. Já no início da década de 1990 o aumento nos tipos de colunas cromatográficas teve como objetivo fornecer fases estacionárias com especial seletividade [122].

Atualmente os trocadores de íons em cromatografia consistem de partículas esféricas de polímero com um diâmetro de aproximadamente 5 a 15 µm. Usam-se métodos para ligar os chamados grupos âncoras na superfície desse polímero que são usados como espaçadores entre o polímero básico e os grupos funcionais efetivos. Esses grupos funcionais consistem de íons amônio quaternário, os quais são quimicamente ligados aos grupos âncoras [30].

As aplicações das resinas trocadoras de íons em separações analíticas são bastante úteis como fases estacionárias que são empregadas para separações de espécies carregadas onde os solutos com cargas de sinais contrários a esta fase são seletivamente adsorvidos. Os solutos adsorvidos podem ser subsequentemente eluídos, por deslocamentos com outros íons, com o mesmo tipo de carga, porém com maior força de interação com a fase estacionária [141].

Existem dois tipos de cromatografia iônica em uso, uma com base em supressores e outra de coluna única (sem supressor). Na técnica baseada em supressores, a coluna do trocador iônico é seguida por uma coluna supressora ou por um sistema com membrana supressora que converte o eluente iônico em espécies não-iônicas que não interferem na detecção condutométrica dos íons dos analitos.

Na cromatografia por troca iônica em coluna única (sem supressor), os íons dos analitos são separados em um trocador iônico de baixa capacidade por meio de um eluente de baixa

força iônica, ou seja, de baixa condutividade, que não interfere com a detecção condutométrica dos analitos [123].

Os métodos cromatográficos são distinguidos pelo mecanismo de separação utilizado, os quais são:

- Troca iônica
- Formação de par iônico
- Exclusão iônica

Atualmente o principal mecanismo utilizado para separações é o de troca iônica, conhecido como cromatografia iônica (IC). A cromatografia de par iônico e a cromatografia por exclusão iônica são consideradas como sendo aplicações mais específicas [30].

O princípio na cromatografia de troca iônica baseia-se em uma reação química entre os íons de uma solução e um trocador contendo os grupos funcionais, onde ocorre a fixação dos íons através de forças eletrostáticas. A separação de cátions pode ser através de grupos ácido sulfônico, e a de ânions através de grupos de amônio quaternário.

O processo de troca iônica pode levar a uma condição de equilíbrio, o qual depende da afinidade dos íons participantes em relação aos grupos funcionais da fase estacionária. Teoricamente, íons com mesma carga podem ser completa e reversivelmente trocados entre as duas fases. A Figura 7 é um esquema dos processos de troca para cátions e ânions. Os íons do analito são chamados **A**, os íons do eluente competindo com os íons do analito para a troca são identificados com **E** [30].

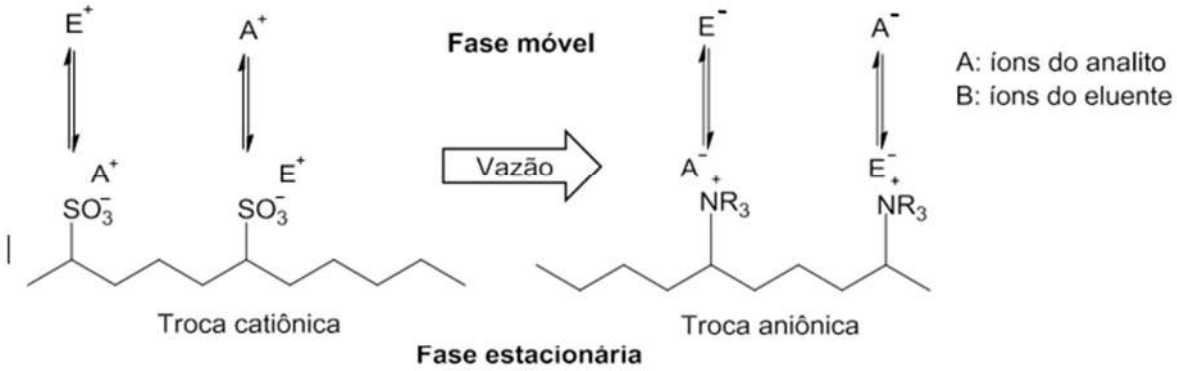


Figura 7. Esquema mostrando o processo de troca iônica em I.C. Adaptada [30]

Normalmente os trocadores iônicos consistem de fases sólidas onde são fixados os grupos iônicos em sua superfície. Devido a condição de eletroneutralidade existe sempre um contra-íon de carga oposta nas proximidades do grupo funcional. Esse contra-íon geralmente tem origem na fase móvel e, por isso, também é conhecido como íon do eluente. Se uma amostra for adicionada contendo dois íons A^- e B^-, esses vão então brevemente substituir os íons do eluente E^- e são retidos na carga fixa do trocador antes que sejam de volta trocados pelo íon do eluente E^-. Para a cromatografia de ânions, objeto desse estudo, isso resulta nos seguintes equilíbrios reversíveis:

$$\textit{resina} - N^+R_3E^- + A^- \leftrightarrow \textit{resina} - N^+R_3A^- + E^-$$

$$\textit{resina} - N^+R_3E^- + B^- \leftrightarrow \textit{resina} - N^+R_3B^- + E^-$$

As técnicas de detecção podem ser subdivididas em [15], [30]:

- Detecção eletroquímica, usando condutividade, amperometria ou potenciometria;
- Detecção espectroscópica, utilizando ultravioleta/visível (UV/vis), índice de refração, fluorescência, absorção atômica ou emissão atômica;
- Técnicas de acoplamento, geralmente acoplam-se detectores de espectrometria atômica;
- Técnicas baseadas em reações pós-coluna.

O sistema eletroquímico frequentemente usado em CI é o detector de condutividade ou detecção condutométrica, esquematizado na Figura 8**,** que tem uma participação de mercado de aproximadamente 55% no setor de cromatografia de íons. Eletrólitos aquosos são frequentemente usados como fase móvel em cromatografia de íons, o detector deve ser capaz de responder às mudanças relativamente pequenas na condutividade total do eluente causada pelos íons analisados. Pelo uso das chamadas técnicas de supressão de condutividade, a condutividade de fundo (background) de alguns eluentes pode ser drasticamente reduzida; no caso de ânions de ácidos fortes, é possível melhorar consideravelmente a sensibilidade.

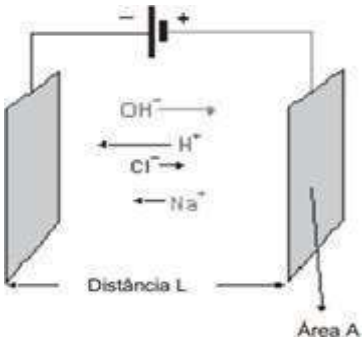


Figura 8. Construção de uma célula de condutividade. Adaptado [30].

O sistema de supressão, como mostra as Figuras 9A e 9 B, é empregado na melhora da sensibilidade de detecção de íons por detecção condutométrica. Nesse sistema é possível reduzir a condutividade do eletrólito empregado como eluente na cromatografia iônica. Contudo o processo de supressão pode ser considerado como parte do sistema de detecção. Pode-se definir a supressão como sendo a neutralização por troca iônica do sal de um ácido fraco ou base fraca. Os principais efeitos da supressão são [30]:

Redução da condutância de fundo causada pelo eletrólito do eluente

- Redução do ruído
- Aumento da sensibilidade
- Ampliação da faixa linear de trabalho
- Aumento do sinal analítico do detector.

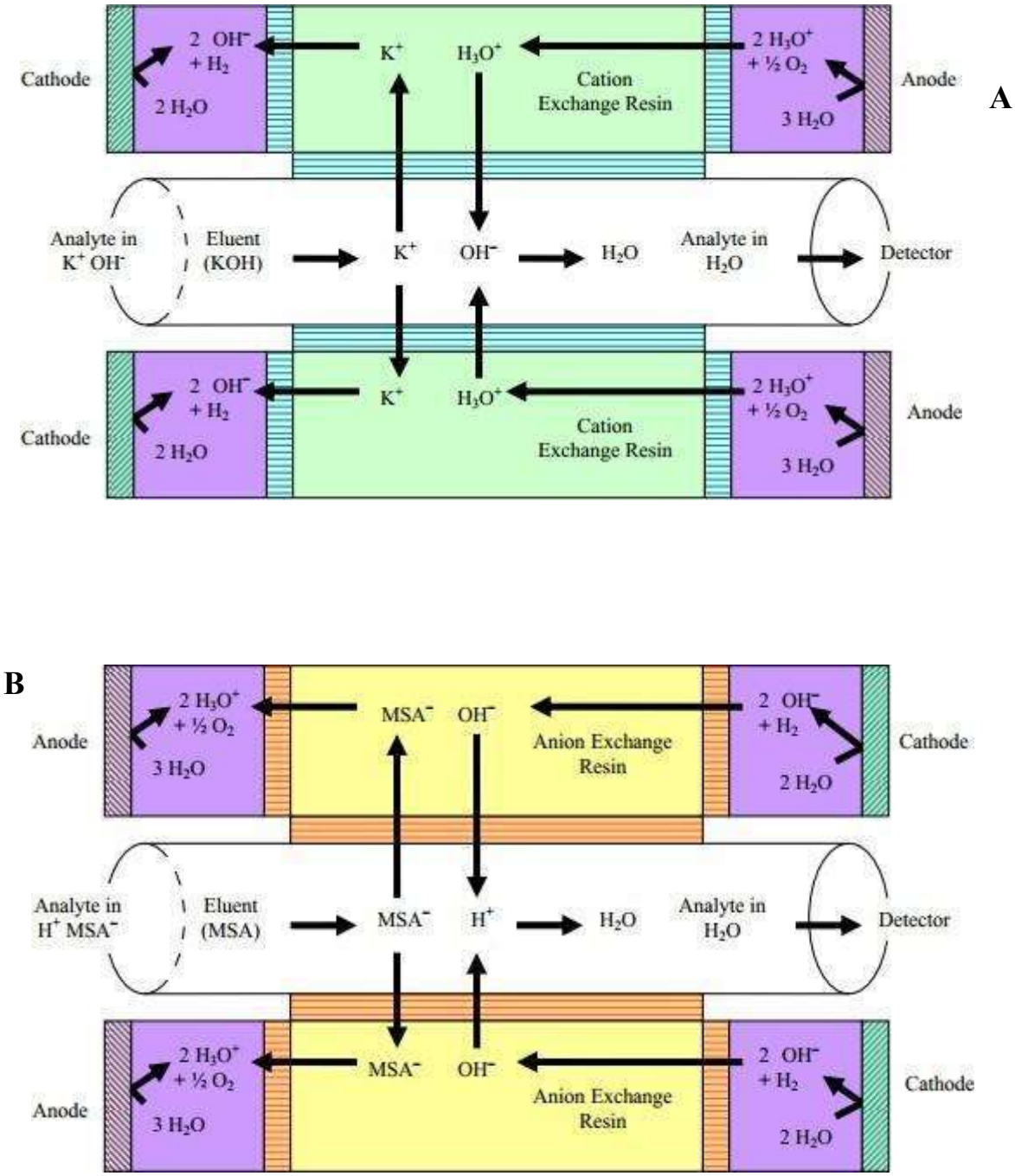


Figura 9. Sistema supressor para análise, análise de ânions (A). KOH = hidróxido de potássio e de cátions (B). MAS = ácido metassulfônico. [148].

A abaixo, destaca-se os componentes de um sistema de cromatografia iônica.

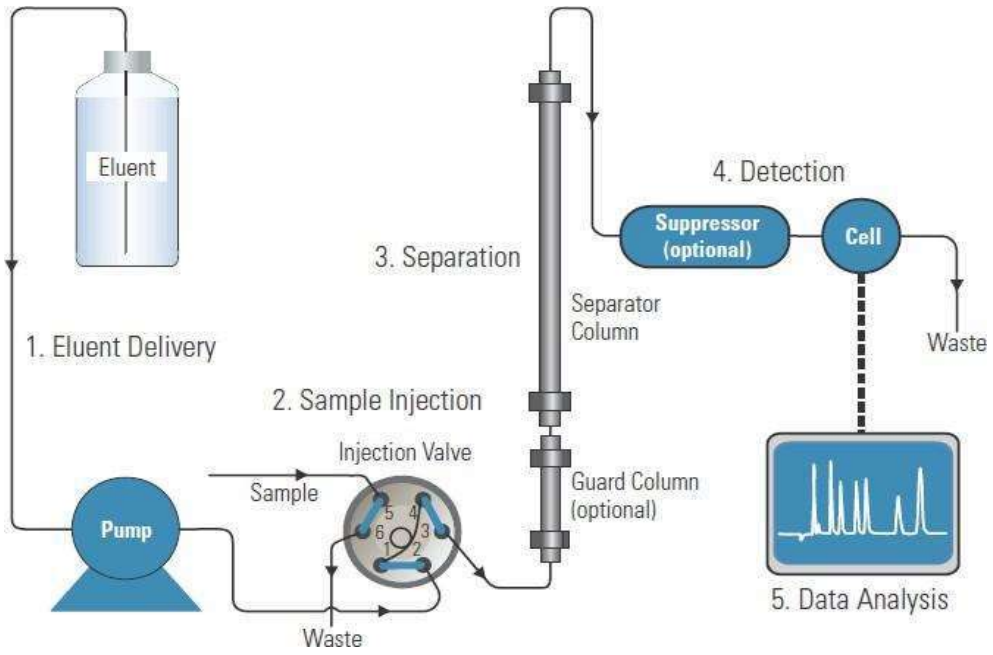


Figura 10. Sistema de cromatografia iônica. Fonte: [149].

Diante dos fatos, o método de cromatografia de íons é atualmente dentre os melhores e disponíveis, pois apresentam uma ampla faixa de aplicação, principalmente no monitoramento de sistemas aquosos, amostras ambientais de água, solo e água potável.

3. JUSTIFICATIVA

O Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba (CELMM), é muito importante para atividade econômica, gastronômica, social, cultural e ambiental dos municípios banhados por suas lagunas, canais e riachos. Devido aos municípios que compõem o CELMM possuírem em sua maioria práticas culturais das monoculturas do plantio da cana-de-açúcar como principal fonte de renda, coco e, nos últimos anos a implementação das florestas energéticas através do plantio de eucalipto, a necessidade da utilização dos agrotóxicos como defensivos agrícolas (herbicidas) continua, e como essas culturas tendem a receber aplicação do glifosato. Assim, o glifosato por ser um composto de baixa mobilidade no solo e alta mobilidade em água, devido a sua grande solubilidade, relatam a meia vida do Glifosato e AMPA em ambientes aquáticos entre 7 e 14 dias [16]. Glifosato e AMPA foram encontrados com maior frequência em águas de

superfície do que em águas subterrâneas [16], já em outro estudo [16], indica que foram encontradas presenças do herbicida Glifosato e AMPA em águas de canais de irrigação 120 dias após sua aplicação. O período de safra (moagem) da agroindústria canavieira em Alagoas inicia entre os meses de agosto e setembro e se estende até março ou abril do ano seguinte, com aproximadamente 240 dias, período este, duas vezes o relatado no estudo [16]. Canais de irrigação, e a lixiviação provocada por chuvas nas encostas de áreas na região do CELMM podem servir de transporte para o herbicida até as lagunas, modificando o habitat e ecossistema local durante todo o ano.

Além disso, a determinação de glifosato apresenta-se como um processo lento, laborioso e caro, exigindo condições especiais de análise para sua detecção [18], consequentemente, levando a um limitado número de instituições credenciadas para esta finalidade. Portanto, não existem programas governamentais de monitoramento dos níveis de glifosato no mundo, o que torna difícil o estudo pormenorizado de áreas em potencial de contaminação, bem como o número de pessoas em risco e contaminadas diariamente.

Os principais problemas e/ou inconvenientes decorrem da natureza físico-química do glifosato. A detecção por meio de metodologias analíticas simples se torna complicada devido a sua característica iônica, alta polaridade e alta solubilidade em água, dificuldade na evaporação, baixa solubilidade em solventes orgânicos, baixa volatilidade, baixa massa molecular e facilidade na complexação com metais.

As principais metodologias empregadas para a determinação de glifosato centram-se no uso de técnicas cromatográficas como pode ser verificado em vários artigos reportados recentemente na literatura científica [18]. Por outro lado, vários problemas podem ser observados quando uso do HPLC com detecção no UV-vis, como por exemplo, a necessidade de derivatização do analito com o uso do reagente cromogênico (FMOC-Cl), já que o glifosato não apresenta absorção na região do UV-vis. [19, 20]. O uso do GC-MS também há necessidade de derivatização através de 2-cloroetanol, trifluoroetanol, diazometano e isopropilcloroformato, e necessidade de etapas de remoção do excesso desses agentes derivatizantes a partir do uso de resinas de troca iônica, o que diminui consideravelmente a frequência analítica do método proposto além de tornar a metodologia de análise mais laboriosa [21, 29].

Outras metodologias que utilizam detecções fluorimétricas e/ou fotométricas não são possíveis devido à ausência de grupos fluoróforos ou cromóforos na estrutura do glifosato. Somado a todas essas dificuldades, a similaridade estrutura do glifosato com aminoácidos leva à interferência dessas espécies na detecção do herbicida, sendo essencial o pré-tratamento das amostras. [18, 22]

Assim, embora as diversas técnicas cromatográficas sejam capazes de resolver a maioria dos problemas analíticos, por outro lado, no que diz respeito a detecção e quantificação do glifosato e seu metabolito, ainda há desafios a serem superados para contar tais problemáticas e inconvenientes. Por essa razão, dentre as diversas técnicas cromatográficas supracitadas, a cromatografia de íons (CI) com supressão química vem se destacando por sua alta versatilidade, sendo capaz de separar diferentes classes de elementos e compostos, como metais alcalinos e alcalino-terrosos, metais de transição, elementos terras raras, ânions simples (mono e polivalentes), ânions complexos, proteínas, aminoácidos, ácidos nucléicos, uma variedade de carboidratos, entre outros [18].

Assim, a presente pesquisa fornecerá dados analíticos qualitativos e quantitativos da existência ou não de Glifosato, em pontos de áreas rurais, afluentes e zonas de misturas pré-determinados no estuarino complexo lagunar Mundaú-Manguaba (CELM) e fomentar órgãos ambientais competentes dos municípios e estado, usuários e população, através de metodologia analítica da cromatografia de íons, possibilitando tomadas de decisões para remediações de áreas, traçando o perfil ambiental da região monitorada.

4. OBJETIVOS

4.1. GERAL

Monitoramento de glifosato no Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba (CELMM) por cromatografia de íons com supressão química e detector de condutividade.

4.2. ESPECÍFICOS

i) Avaliar a influência de diversos fatores físico-químicos sobre a separação cromatográfica dos íons de interesse;
ii) Analisar 21 variáveis de importância ambiental nos riachos afluentes as lagunas do CELMM;
iii) Realizar uma triagem de ânions e cátions das amostras coletadas na matriz de interesse de acordo com a legislação vigente;
iv) Aplicar a metodologia cromatográfica cromatografia de íons com supressão química e detector de condutividade.

5. MATERIAL E MÉTODOS

Todas as etapas no que tange o desenvolvimento dos sistemas de análise qualitativa e quantitativa deste trabalho foram realizados no Laboratório de Análises Ambientais ($^{+}$Analítica), com o Grupo de Pesquisa em Analítica, Eletroanalítica e Desenvolvimento de Sensores Químicos no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Alagoas – Campus Marechal Deodoro/AL.

Preliminarmente, foram realizadas análise bibliográfica técnica pormenorizada da literatura científica nas diferentes bases de dados, tanto de procedimentos quanto de técnicas laboratoriais com foco na determinação do glifosato, bem como pesquisa no banco de patentes nacionais e internacionais.

5.1. VALIDAÇÃO DE MÉTODOS

Para assegurar a qualidade dos resultados analíticos que fazem uso de técnicas cromatográficas, valida-se os métodos de análise com o objetivo de garantir a confiabilidade do procedimento definido, ou seja, um novo método analítico para gerar informações confiáveis e legíveis sobre a amostra, deve sofrer uma avaliação denominada validação.

Conforme [124] a validação de um método é um processo contínuo que começa no planejamento da estratégia analítica e continua ao longo de todo o seu desenvolvimento e transferência. Já para [125], validação é o ato ou efeito de validar, dar validade, tornar válido, tornar legítimo ou legal. A validação do método analítico envolve um procedimento o qual

prova que o método fornece os resultados esperados com credibilidade, precisão e exatidão adequadas [125].

No Brasil, há guias de validação tais como o da Agência Nacional de Vigilância Sanitária [147], com a Resolução - RE nº 899, de 29 de maio de 2003, bem como do INMETRO com o DOQ-CGCRE-008 (revisão 08) de 2020 [146]. Os órgãos internacionais também dispõem de guias como a Conferência Internacional em Harmonização (ICH, 2005), União Internacional de Química Pura e Aplicada - IUPAC [126, 129, 145].

O Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) sugere que seja feito planejamento da validação levando em consideração os seguintes itens: curva analítica e linearidade, seletividade, exatidão, precisão (repetitividade e precisão intermediária), limite de detecção e de quantificação.

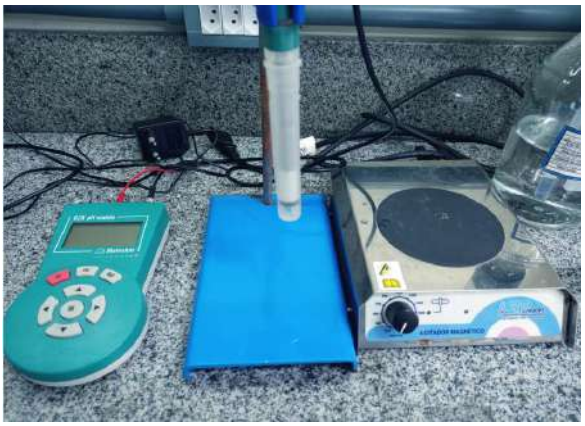
5.2. INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

Foram empregados os seguintes equipamentos para o desenvolvimento deste estudo:

- Sistema de purificação de água Milli-Q Direct UV3® (Millipore, EUA);
- Balança analítica de precisão AUW-220D (Shimadzu, Japão);
- Micropepitadores automáticos com capacidade variável (Brand, Alemanha);
- pHmetro;
- Bureta automática;
- Cromatógrafo de íons modular, fabricante Metrohm AG (Herisau, Suíça), com bomba cromatográfica 930, centro de separação, bomba peristáltica, detector condutimétrico com supressor de condutividade (MSM) e interface (Figura 5). Software para aquisição de dados Chromeleon 6.8;
- coluna Metrosep A Supp 7 250/4.0;
- coluna Metrosep C 4 250/4.0;

Cromatógrafo de íons modelo 930 Compact IC Flex.

Purificador de água Millipore - sistema de purificação Milli-Q®.



pHmetro portátil – Metrohm, modelo 826 pH mobile

Analisador de oxigênio com célula de condutividade elétrica – HANNA, modelo HI 9146

Figura 11 Instrumentação analítica

5.2.1. MATERIAIS E SUPORTE DO MÉTODO

- Filtros para uso com seringa com porosidade de 0,45 µm.
- Balão volumétrico de 1L ou 2L para preparação de eluente.
- Balões volumétricos de 10, 25, 50 e 100 mL para diluição de amostras e padrões.
- Frascos plásticos de capacidades diversas para armazenamento de padrões e amostras.
- Seringas descartáveis de 10 mL para filtração de amostra. Frasco (bombona) de 2L – 4L para descarte.
- Frascos de polipropileno (vial), capacidade de 1 mL, usados do IC;

- Frascos de vidro (vial), capacidade de 1 mL, usados no LC;
- Extran® neutro e alcalino (Merck, Brasil);
- Tubos de polipropileno de fundo cônico, com tampas de rosquear, capacidade de 50 e 15 mL;
- Papel de filtro para pré-filtração de amostras muito carregada de particulados.

5.2.2. REAGENTES, SOLVENTES E MATERIAIS UTILIZADOS

Os reagentes utilizados nos ensaios foram de grau analítico (Tabela 9). As soluções foram preparadas com água ultrapura com resistividade específica de 18,2 MΩ cm, a partir de um sistema de purificação Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, USA). Os valores de pH das soluções tampão foram ajustados com soluções de NaOH 1,0 mol.L^{-1} e determinado com um pHmetro (826 pH mobile).

Padrão analítico dos 7 ânions (F^-, Cl^-, Br^-, NO_2^-, PO^{3-}, SO^{2-} e NO_3^-) nas concentrações de 20, 100,100, 100, 100, 100 e 200 mg L^{-1} respectivamente, da Dionex (Sunnyvale, Califórnia), EUA.

Tabela 9. Reagentes que foram utilizados durante o processo de desenvolvimento das metodologias para detecção e quantificação de glifosato

REAGENTES	FÓRMULA MOLECULAR	*CAS	PUREZA (%)	FABRICANTE
Ácido nítrico	HNO_3	7697-37-2	65,0-67,0 %	Sigma-Aldrich
Ácido dipicolínico	$C_7H_5NO_4$	499-83-2	99,0 %	Sigma-Aldrich
Ácido oxálico	HO_2CCO_2H	144-62-7	>99,00 %	Synth
Ácido Sulfúrico	H_2SO_4	7664-93-9	99,99 %	Sigma-Aldrich
Carbornato de Sódio	Na_2CO_3	497-19-8	≥99,0 %	Synth
Glifosato (N-(fosfonometil)glicina)	$C_3H_8NO_5P$	1071-83-6	≥99 %	Sigma-Aldrich
Diidrogenofosfato de potássio	KH_2PO_4	7778-77-0	> 99,0 %	Synth
Hidróxido de sódio	NaOH	1310-73-2	≥97,0 %	Sigma-Aldrich

Fonte: Autor, 2022. *CAS (*Chemical Abstracts Service*)

5.2.3. AMOSTRAS BRANCO

Denominam-se amostras “branco”, as amostras isentas dos compostos que serão avaliados, utilizadas para a validação da metodologia uma vez que isto pode interferir nas análises, levando a uma quantificação errônea dos compostos de interesse [147].

Realizou-se a metodologia utilizando água ultrapura, previamente analisada e isenta de concentrações acima do LOD para o composto GLIFOSATO.

5.2.4. PADRÕES ANALÍTICOS

Os padrões analíticos sólidos de glifosato CAS nº 1071-83-6 e Ácido Amino Metil Fosfônico, (do inglês: Aminomethylphosponic Acid) CAS nº 1066-51-9, foram adquiridos da empresa SIGMA, com grau de pureza purezas certificadas e rastreáveis de 97,0% e 98,0%.

Para o preparo das soluções de glifosato e AMPA utilizou-se micropipetas de volume variável, tubos de polipropileno (TPP), vidraria aferida como balões volumétricos, balança analítica com precisão.

Inicialmente preparou-se a soluções estoque na concentração de 1000,0 $mg.L^{-1}$ de cada um dos compostos em estudo, levando em consideração o grau de pureza dos padroes sólidos [124]. Dissolveu-se uma massa de aproximadamente 10 mg dos padrões sólidos em água ultrapure.

A partir das soluções estoque de 1000,0 $mg.L^{-1}$, preparou-se 10 mL de uma mistura contendo ambos os compostos na concentração de 10 $mg.L^{-1}$, em água ultrapura. Essa solução foi utilizada para os ensaios de fortificação e preparo das soluções analíticas das curvas de calibração.

5.2.5. ELUENTES

Modo de preparo conforme metodologia Metrholm FGC-40192 – Rev.00 – Set/15 [?].

5.2.5.1. ELUENTES PARA ÁCIDOS ORGÂNICOS (METROSEP A SUPP 7) GRADIENTE

-ELUENTE A

Foram pesados 0,0265 g de carbonato de sódio e dissolvidos em cerca de 100 mL de água ultrapura em balão de 1 Litro. Completado com água ultrapura até o menisco do balão. A concentração final da solução foi de 0,25 mmol/L de carbonato de sódio.

-ELUENTE B

Foram pesados 10,6000 g de carbonato de sódio e dissolvidos em cerca de 100 mL de água ultrapura em balão de 1 Litro. Completado com água ultrapura até o menisco do balão. A concentração final da solução foi de 100 mmol/L de carbonato de sódio.

5.2.5.4. SOLUÇÃO DE SUPRESSÃO PARA ÂNIONS

Em um balão volumétrico de 1 L foi adicionado 250 mL de água ultrapura. Com cuidado, e posteriormente adicionado 25 mL de ácido sulfúrico PA. Completado com água ultrapura até a marca do menisco. A concentração final da solução foi de 469 mmol/L de Ácido Sulfúrico.

5.2.5.5. ELUENTE PARA CÁTIONS (METROSEP C 4)

Em um balão de 2 L, foi adicionado 200 mL de água ultrapura. Pipetado 237 µL de ácido nítrico PA e adicionado ao balão. Homogeneizar. Foram pesado 234 mg de ácido dipicolínico, solubilizado em uma alíquota de água ultrapura sob aquecimento, resfriado e adicionado ao mesmo balão. Dissolvido e completado com água ultrapura até o menisco.
A concentração final da solução foi de 2,8 mmol/L de ácido nítrico e 0,49 mmol/L de ácido dipicolínico.

5.2.5.6 ELUENTES PARA ÂNIONS, OXI-HALETOS, GLIFOSATO E AMPA (METROSEP A SUPP 7) GRADIENTE

-ELUENTE A

Foram pesado 0,106 g de carbonato de sódio e dissolvido em cerca de 100 mL de água ultrapura em balão de 1 Litro. Adicionado a esta solução 0,792 mL de solução de hidróxido de sódio 50%. Completado com água ultrapura até o menisco do balão.
A concentração final da solução deverá ser 1,0 mmol/L de carbonato de sódio e 15 mmol/L de hidróxido de sódio.

-ELUENTE B

Foram pesado 1,589 g de carbonato de sódio e dissolvido em cerca de 100 mL de água ultrapura em balão de 1 Litro. Completado com água ultrapura até o menisco do balão.
A concentração final da solução foi de 15 mmol/L de carbonato de sódio.
** Checar o preparo com o especialista durante a instalação. As concentrações podem variar de acordo com a aplicação.

5.2.6. PREPARO DE AMOSTRAS

Com o objetivo de apresentar uma metodologia simples descartou-se a etapa de preparo de amostra e validou-se o método apenas com uma etapa de filtração com filtro seringa de 0,2 µm e posteriormente injetou-se nos sistemas cromatográficos. Com isso não foram necessárias etapas exaustivas de derivatização da amostra ou pré-concentração e extração.

5.2.7. SELEÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A bacia de drenagem do CELMM tem altitude máxima de 1.000 m e ocupa uma área de 7.844 km^2, com 4.126 e 3.718 m^2 correspondentes as bacias de Mundaú e Manguaba respectivamente [154]. A média anual de descarga de água doce para o sistema Mundaú através do Rio Mundaú é de 33,5 $m^3.s^{-1}$ e para o sistema Manguaba, através dos Rios Paraíba do Meio e Sumaúma é de 17,6 $m^3.s^{-1}$ e 5,0 $m^3.s^{-1}$, respectivamente [155].

Segundo a classificação de Köppen o estado de Alagoas não apresenta grandes oscilações com relação à temperatura média do ar. O clima da área enquadra-se no tipo As', ou seja, quente e úmido com chuvas de outono-inverno [156]. O estudo [157] afirma que a região do CELMM exibe um clima tropical semi-úmido com estações secas bem definidas (de outubro a

dezembro) e úmidas (de maio a julho). A temperatura média anual média é de 25 ° C, e os ventos sopram predominantemente de uma direção sudeste, governada principalmente pelos alísios no verão.

A média anual da precipitação observada (1961-1990) na região é de 2070 mm, com

um valor médio mensal máximo de 382 mm em maio e um valor médio mensal mínimo de 32 mm em novembro [158].

A Lagoa Mundaú é classificada com base em sua geomorfologia como uma lagoa costeira sufocada, uma vez que os canais conectados para a entrada agem como um filtro dinâmico, reduzindo as flutuações do nível das marés e correntes dentro da lagoa [159] .

Na bacia hidrográfica do rio Mundaú os problemas ambientais têm se agravado nos últimos anos e as condições ambientais passaram a ser bastante críticas, podendo levar o Complexo Lagunar em questão ao limite de sua sustentabilidade. Segundo o Plano de ações e

Gestão Integrada do Complexo Estuarino Lagunar Mundaú Manguaba do Ministério do Meio Ambiente [7], as principais questões que contribuem para o acelerado processo de degradação ambiental na bacia são, entre outras: lançamento de esgoto domésticos e despejos industriais não tratado no rio; assoreamento e ocorrência de cheias; queima, corte e aterro de manguezais; destruição progressiva de dunas e restingas; degradação dos recifes; isolamento de acessos às praias por empreendimentos privados e ocupação irregular de terrenos da marinha [7] .

Outro fator que contribui para a diminuição da água disponível na bacia hidrográfica seria a irrigação da cultura da cana-de-açúcar. A indústria canavieira é uma atividade que envolve sérios riscos ambientais. Na fase final do processo industrial, os efluentes líquidos dessa atividade, como a vinhaça, que são lançados em rios e córregos, matando peixes e deixando a água contaminada com resíduos químicos típicos do preparo do açúcar e do álcool [161]. A porção baixa do CELMM compreende os municípios de Maceió, Rio Largo, Satuba, Santa Luzia do Norte, Coqueiro Seco, Marechal Deodoro e Pilar.

De acordo com [25] “Os riachos são caracterizados pela constante movimentação das águas. Essa turbulência frequente gera uma distribuição homogênea de parâmetros físico-químicos e biológicos neste ambiente”.

Para conferir o objetivo proposto, primeiramente se procedeu a identificação dos pontos de amostragem, onde foram selecionados 08 riachos, com influência agrícola da agroindústria do setor sucroenergético, com predominância da vegetação ripária e, que tenha facilidade de acesso, conforme apresentado nas figuras 12 a, b, c, d. e, f, g, h.

a) Ponto S1

b) Ponto S2

c) Ponto S3

d) Ponto S4

e) Ponto S5

f) Ponto S6

g) ponto S7

h) ponto S8

Figura 12 - Fotos demonstrando o uso do solo em cada ponto amostrado.

Todos os riachos amostrados se encontram na região metropolitana de Alagoas e tiveram sua amostragem durante o período seco no mês de dezembro de 2021 (Tabela 10 e Figura 13), e denominado como RIACHOS AGRÍCOLAS.

Tabela 10 - Trechos monitorados. Código do ponto, período, Compartimento dos CELMM, Localização geográfica, altitude município.

PONTO	PERÍODO	CELMM	LATITUDE S (WGS84)	LONGITUD E O (WGS84)	Altitude (m)	MUNICÍPIO
S1	Safra	Lagoa Manguaba	9°72’72.25”	35°93’17.67”	21	Marechal Deodoro
S2	Safra	Lagoa Manguaba	9°69’18.85”	35°92’91.57”	32	Marechal Deodoro
S3	Safra	Lagoa Manguaba	9°71'38.42"	35°90'78.52"	30	Marechal Deodoro
S4	Safra	Lagoa Manguaba	9°67’19.95”	35°93’69.39”	17	Marechal Deodoro
S5	Safra	Lagoa Manguaba	9°60’74.87”	35°94’04.22”	7	Pilar
S6	Safra	Lagoa Mundaú	9°59’28.60”	35°82’28.23”	3	Santa Luzia do Norte
S7	Safra	Lagoa Mundaú	9°60’66.17”	35°82’44.86”	11	Santa Luzia do Norte
S8	Safra	Lagoa Mundaú	9°56’63.27”	35°80’89.07”	52	Maceió

Fonte: Autor, adaptado.[25]

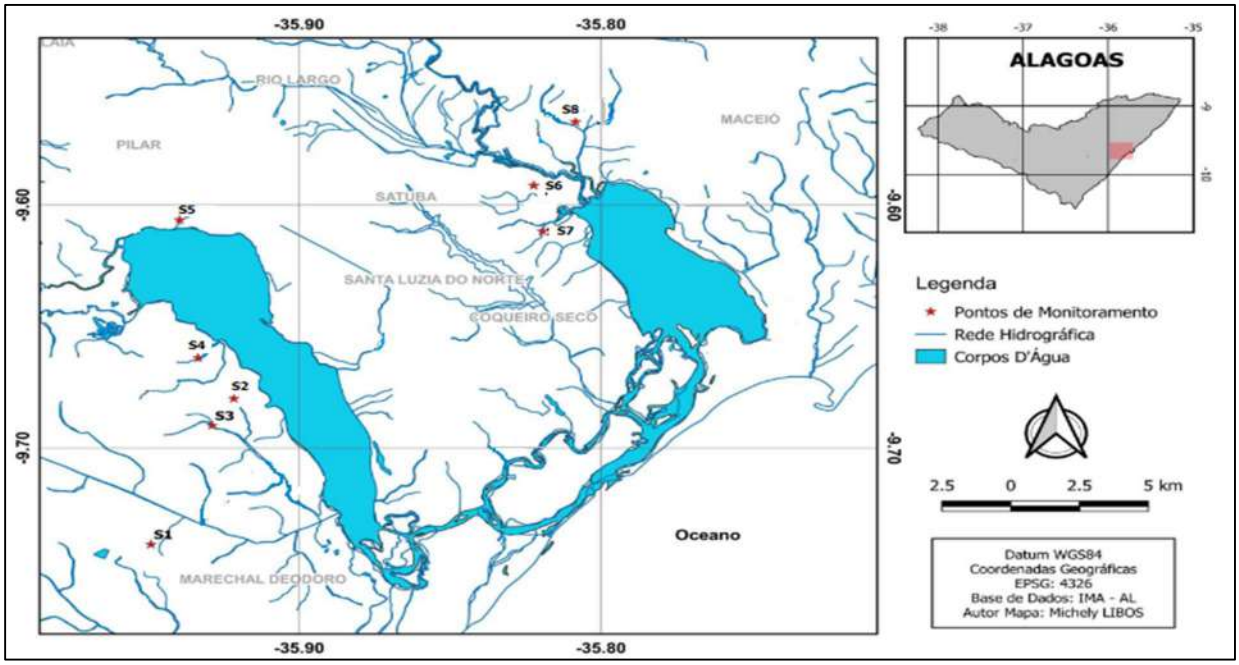


Figura 13 - Localização dos trechos monitorados dentro do Compartimento do CELMM

Fonte: Adaptado [25]

Para uma melhor amostragem e representação do trecho amostrado, as amostragens foram realizadas de forma composta, ou seja, obtendo uma porção de amostra, em diferentes seções transversais e longitudinais dos trechos em questão (Figura 14) e posteriormente, formando uma porção suficiente para as análises laboratoriais.

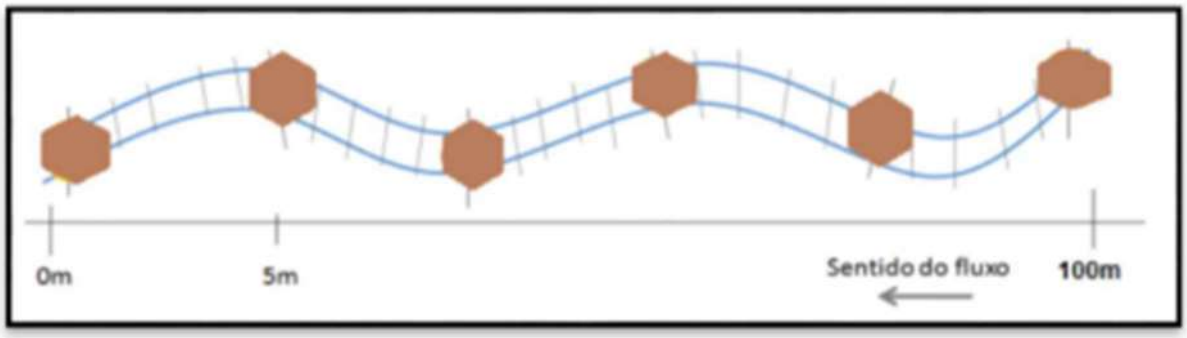


Figura 14 Desenho esquemático do transecto de amostragem de cada riacho

Fonte: [162]

Para a determinação dos parâmetros físico-químicos básicos: pH, temperatura (ºC), condutividade (µm/cm) e oxigênio dissolvido ($mg.L^{-1}$), foram utilizados um aparelho pHmetro METROHM (826 pH) e oxímetro portátil HANNA (HI 9146), respectivamente, as amostragens foram realizadas sub-superficialmente em todos os pontos monitorados, e as análises realizadas in loco.

Para as demais variáveis físico-químicos, sub-amostras foram retiradas da amostra composta em um balde de plástico com capacidade de 20 litros e em seguida transferidas para garrafas PET de 1,0 litros de capacidade, com seus respectivos, conservantes para as análises laboratoriais. Tais garrafas antes de receberem a amostra, foram homogeneizadas com água do próprio trecho d'água, para ambientá-las. Depois de preenchidas as garrafas, as mesmas, foram preservadas em caixas térmicas e transportadas ao laboratório.

Todas as amostras foram direcionadas para o laboratório de análises ambientais +Analítica no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Alagoas – Campus Marechal Deodoro/AL, onde os diversos parâmetros foram analisados e parametrizados Tabela 11. As análises obedeceram às metodologias descritas no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* [162].

Para todas as amostragens mencionadas acima, foram realizados registros fotográficos e marcados a localização geográfica dos pontos, sendo esta operação realizada com o auxílio de um aparelho GPS marca GARMIN modelo Start 660.

Tabela 11 - Descrição dos parâmetros, metodologias, equipamentos e limites de quantificação aplicados os parâmetros monitorados.

ENSAIO ANALÍTICO	UNIDADE	METODOLOGIA DE ANÁLISE	EQUIPAMENTO DE ANÁLISE	LIMITE DE DETECÇÃO
Oxigênio Dissolvido (OD)	$mg.L^{-1}$	SMEWW 23nd 2017 4500 O G	Oxímetro	0,1
pH	UpH	SMEWW 23nd 2017 4500 H+ B	pHmetro /Metrohn/826	0,1
Temperatura	ºC	SMEWW 23nd 2017 2550 B	Sensor temperatura Metrohn/826	0,1
Turbidez	NTU	SMEWW 23nd 2017 2130 B	Turbidimétrico	0,1
Sólidos Dissolvido Totais	$mg.L^{-1}$	SMEWW 23nd 2017 2540 G	Sensor Sólidos Condutivimetro	1,0
Condutividade	$\mu S.cm^{-1}$	SMEWW 23nd 2017 2510 B	Condutivimetro	0,001
Óleos e Graxas	$mg.L^{-1}$	SMEWW 23nd 2017 5520 C	Visual	Não Aplicável
Lítio Total	$mg.L^{-1}$	Cromatografia iônica com supressão química (coluna Metrosep C 4)	930 Compact IC Flex	0,1
Sódio Total	$mg.L^{-1}$	Cromatografia iônica com supressão química (coluna Metrosep C 4)	930 Compact IC Flex	0,1

Amônio Total	$mg.L^{-1}$	Cromatografia iônica com supressão química (coluna Metrosep C 4)	930 Compact IC Flex	0,1
Potássio Total	$mg.L^{-1}$	Cromatografia iônica com supressão química (coluna Metrosep C 4)	930 Compact IC Flex	0,1
Cálcio Total	$mg.L^{-1}$	Cromatografia iônica com supressão química (coluna Metrosep C 4)	930 Compact IC Flex	0,1
Magnésio Total	$mg.L^{-1}$	Cromatografia iônica com supressão química (coluna Metrosep C 4)	930 Compact IC Flex	0,1
Fluoreto Total	$mg.L^{-1}$	Cromatografia iônica com supressão química (coluna Metrosep A Supp 7)	930 Compact IC Flex	0,05
Nitrito Total	$mg.L^{-1}$	Cromatografia iônica com supressão química (coluna Metrosep A Supp 7)	930 Compact IC Flex	0,05
Brometo Total	$mg.L^{-1}$	Cromatografia iônica com supressão química (coluna Metrosep A Supp 7)	930 Compact IC Flex	0,05
Fosfato Total	$mg.L^{-1}$	Cromatografia iônica com supressão química (coluna Metrosep A Supp 7)	930 Compact IC Flex	0,05
Nitrato (Como N)	$mg.L^{-1}$	Cromatografia iônica com supressão química (coluna Metrosep A Supp 7)	930 Compact IC Flex	0,05
Cloretos (Cl-)	$mg.L^{-1}$	Cromatografia iônica com supressão química (coluna Metrosep A Supp 7)	930 Compact IC Flex	0,05
Sulfato Total	$mg.L^{-1}$	Cromatografia iônica com supressão química (coluna Metrosep A Supp 7)	930 Compact IC Flex	0,05
Glifosato	$mg.L^{-1}$	Cromatografia iônica com supressão química (coluna Metrosep A Supp 7)	930 Compact IC Flex	0,05

Fonte: Autor, 2022

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método descrito neste estudo foi baseado em um método desenvolvido pela U. S. Environmental Protection Agency (EPA) para a determinação de ânions e glifosato, EPA 300.1. [165]. Para cátions, o método foi desenvolvido para aplicação do cromatógrafo 930 fabricação e validação pela Metrohm.

6.1. LINEARIDADE E CURVAS ANALÍTICAS

A linearidade de um método analítico é a sua capacidade em fornecer resultados de medições que sejam diretamente proporcionais à concentração do composto de interesse, dentro de uma faixa de aplicação do método [146].

Para avaliar a linearidade do método, foram preparadas seis curvas analíticas com diferentes concentrações para cada analito, (tabela 12).

A curva analítica foi obtida gradativamente a concentração teórica pela concentração nominal, determinada a partir da injeção de seis soluções de cada ponto da curva. Portanto os pontos representam a média das seis soluções em cada ponto.

A correlação linear obtida na tabela 12 demonstra que o método proposto presenta linearidade para a faixa de trabalho estabelecida, com $R^2 > 0,999$ e $r > 0,9$.

Para todos analitos presentes na solução utilizada para geração da curva de calibração do padrão multielementos, os sinais apresentaram linearidade na faixa de concentração das curvas analíticas conforme gráficos descritos nas figuras 15, 16, 17, 18 e 19.

Tabela 12 - Representação da correlação linear e concentrações das curvas analíticas

ANALITO	REGREÇÃO LINEAR	FAIXA DE CONCENTRAÇÃO
Lítio Total	0,999910	0,05 a 2,00 mg L^{-1}
Sódio Total	0,999982	0,05 a 2,00 mg L^{-1}
Amônio	0,999750	0,05 a 2,00 mg L^{-1}
Potássio Total	0,999853	0,05 a 2,00 mg L^{-1}
Cálcio Total	0,999995	0,05 a 2,00 mg L^{-1}
Magnésio Total	0,999991	0,05 a 2,00 mg L^{-1}
Fluoreto Total	0,997995	0,05 a 2,00 mg L^{-1}
Cloreto	0,999771	0,05 a 2,00 mg L^{-1}
Nitrito	0,998985	0,05 a 2,00 mg L^{-1}
Brometo	0,999734	0,05 a 2,00 mg L^{-1}
Nitrato	0,999968	0,05 a 2,00 mg L^{-1}
Sulfato	0,999537	0,05 a 2,00 mg L^{-1}

Fosfato	0,999682	0,05 a 2,00 mg L^{-1}
Glifosato (N-(fosfonometil)glicina)	0,996535	0,05 a 2,00 mg L^{-1}

Fonte, Autor 2022

Os ânions em questão, foram analisados através do Detector de Condutividade, coluna Metrosep A Supp 7 250/4.0, eluente A e B 1,0 mmol.L^{-1} de Na_2CO_3 e 15,0 mmol.L^{-1} de Na_2CO_3. Supressor: supressão sequencial combinada com supressão química (MSM - Módulo Supressor Metrohm, 500 mmol L-1 de H_2SO_4) e supressão de CO_2 (MCS). Fluxo de 0,8 mL.min^{-1}, volume de injeção de 320 µL e temperatura da coluna de 45 °C.

Para os ensaios de Cátions, foram analisados através Detector de condutividade, coluna Metrosep A Supp 7 250/4.0, eluentes cátions, 1,7 mmol.L^{-1} de HNO_3 e 0,7 mmol.L^{-1} de ácido dipicolínico. Supressor: supressão sequencial combinada com supressão química (MSM - Módulo Supressor Metrohm, 500 mmol.L^{-1} de H_2SO_4) e supressão de CO_2 (MCS). Fluxo de 0,8 mL.min^{-1}, volume de injeção de 320 µL e temperatura da coluna de 45 °C.

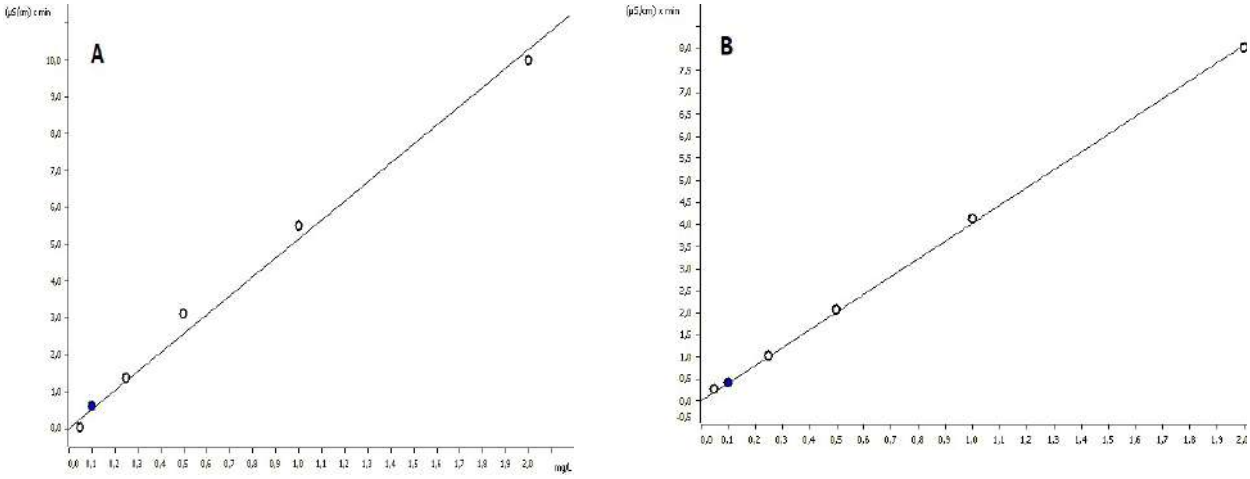


Figura 15 Curva analítica dos padrões fluoreto (A) e cloreto (B) com rastreabilidade

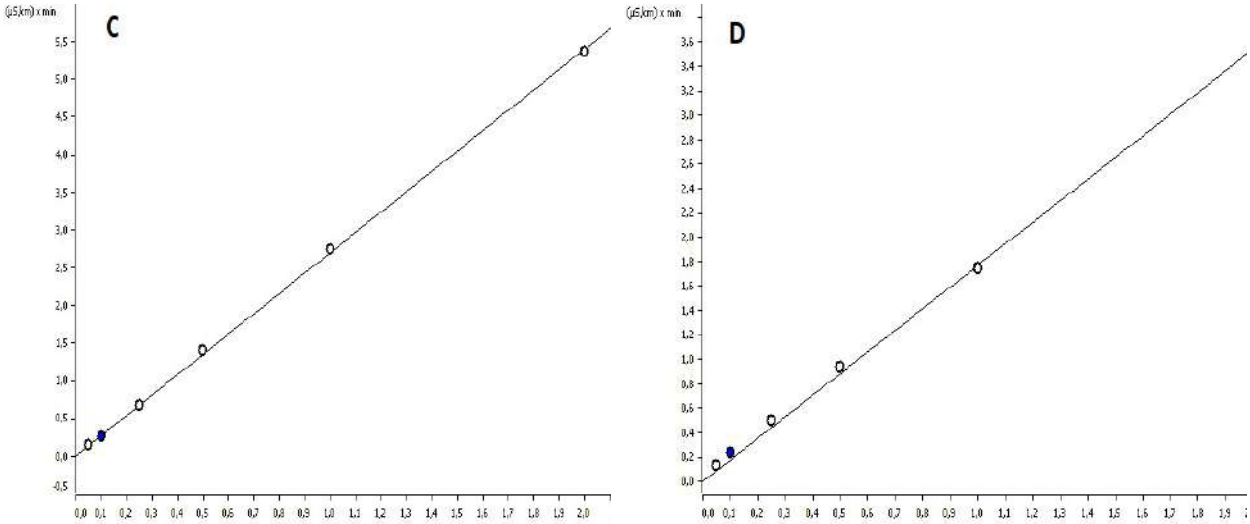


Figura 16 Curva analítica dos padrões Nitrito (C) e Brometo (D) com rastreabilidade

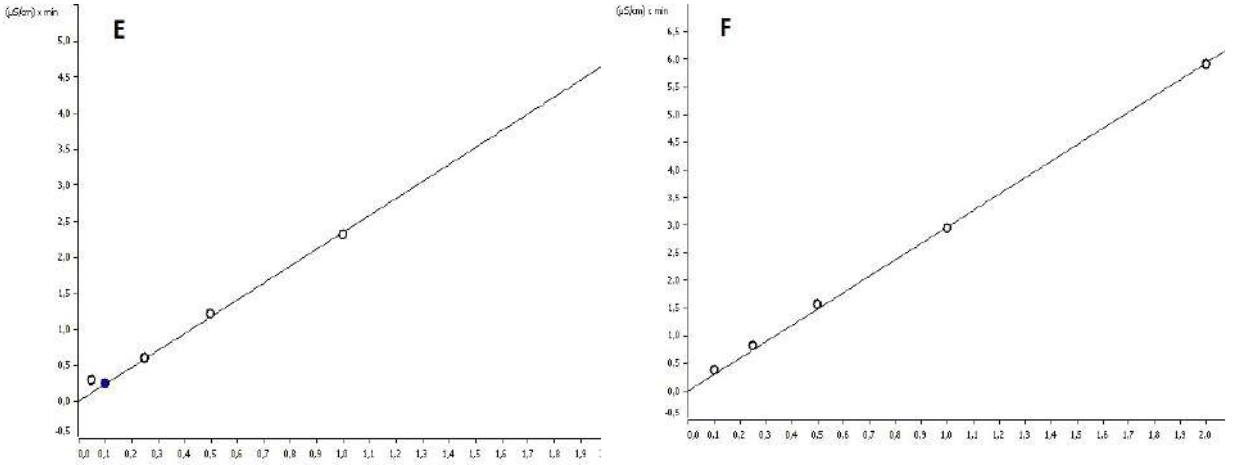


Figura 17 Curva analítica dos padrões Nitrato (E) e Sulfato (F) com rastreabilidade

.

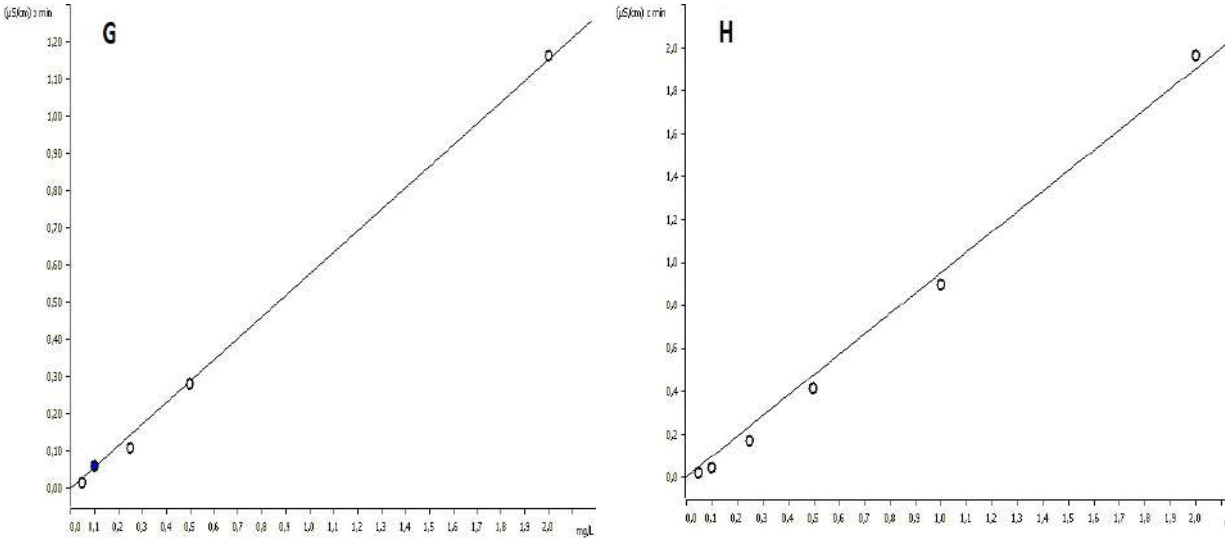


Figura 18 Curva analítica do padrão de Fosfato (G) e de Glifosato (H) com rastreabilidade

6.2. SELETIVIDADE

No estudo da seletividade do método, comparou-se as injeções de uma amostra "branco" de água ultrapura, ou seja, sem a presença dos compostos em estudos e uma amostra fortificada com uma concentração de padrão. A seletividade do método foi assegurada comparando-se os cromatogramas de uma amostra "branco" com o cromatograma do padrão dos compostos de interesse, comprovando a não influência dos mesmos na matriz no mesmo tempo de retenção.

Para o desenvolvimento da seletividade dos analitos em questão, foram utilizados uma escala de 06 padrões destintos, Padrão 1: 0,05 $mg.L^{-1}$, Padrão 2: 0,10 $mg.L^{-1}$, Padrão 3: 0,25 $mg.L^{-1}$, Padrão 4: 0,50 $mg.L^{-1}$, Padrão 5: 1,00 $mg.L^{-1}$ e Padrão 6: 2,00 $mg.L^{-1}$.

Para conferência da estabilidade da curva analítica, foi utilizado Padrão Check na concentração Padrão Check 0,50 $mg.L^{-1}$.

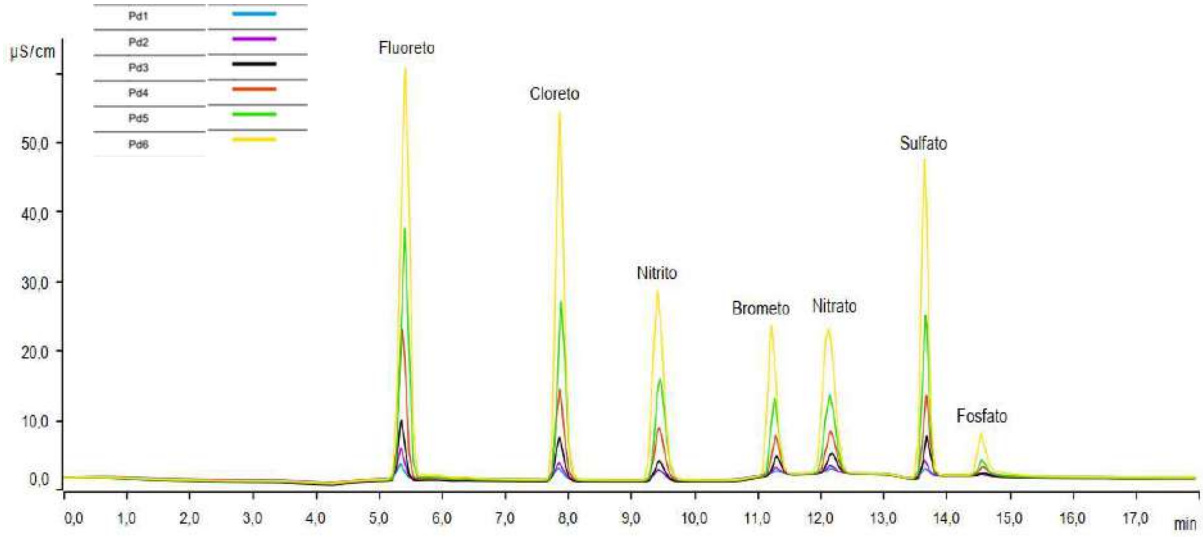


Figura 19. Cromatogramas de íons de padrões de multielementos (ânions: F-, Cl-, NO-2, Br-, NO-3, SO4-2 e PO4-3) com rastreabilidade

Para a avaliação dos cátions, podemos observar no cromatograma, que devido a características de carga bivalente dos cátions Ca e Mg, os mesmos se apresentaram em janela superior aos cátions monovalentes, evitando assim, a co-eluição entre os analitos, figura 20.

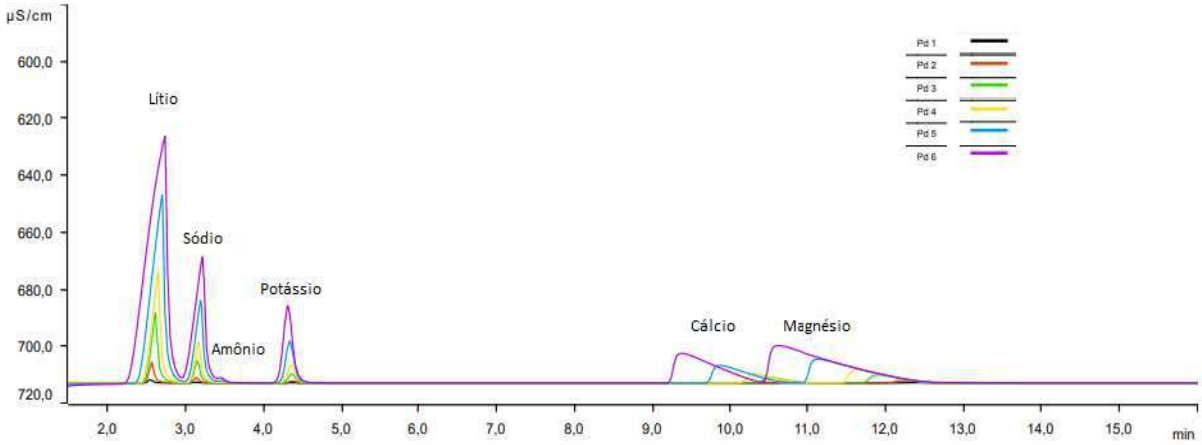


Figura 20. Cromatogramas de cátions de padrões de multielementos (Cátions: Li+, Na+, NH4+ K+, Mg2+ e Ca2+) com rastreabilidade.

Para a avaliação de glifosato, com objetivo de evitar co-eluição, foi criado uma nova curva no método analítico existente para determinar glifosato, separadamente da curva multielementos (ânions: F^-, Cl^-, NO_2^-, Br^-, NO_3^-, SO_4^{-2} e PO_4^{-3}), onde os padrões foram preparados com água ultrapura e com resistividade específica de 18,2 MΩ cm. Na figura 21 abaixo, verificamos a linearidade para o tempo de retenção do cromatograma dos padrões de glifosato.

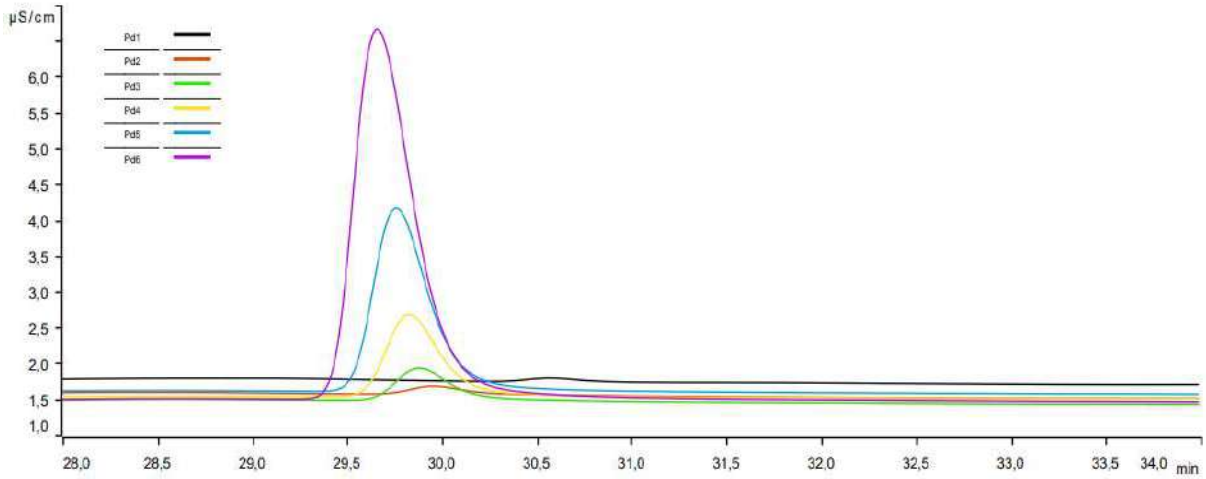


Figura 191. Cromatogramas de íons do padrão de Glifosato com rastreabilidade.

6.3. ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO

A determinação da exatidão do método foi resultante das medidas de ensaios de fortificação e de recuperação. As amostras "branco" foram fortificadas em 6 níveis de concentrações, compreendendo as faixas de concentrações de baixa, média e alta, da faixa de uso do método proposto. A exatidão do método foi estudada através da verificação do padrão check e um determinado padrão intermediário.

No cromatograma abaixo, figura 22, podemos avaliar a injeção do padrão 4, versos a injeção com o padrão check 0,05 $mg.L^{-1}$, representando a reprodutibilidade da curva de Glifosato, uma vez que apresentam a mesma janela de retenção.

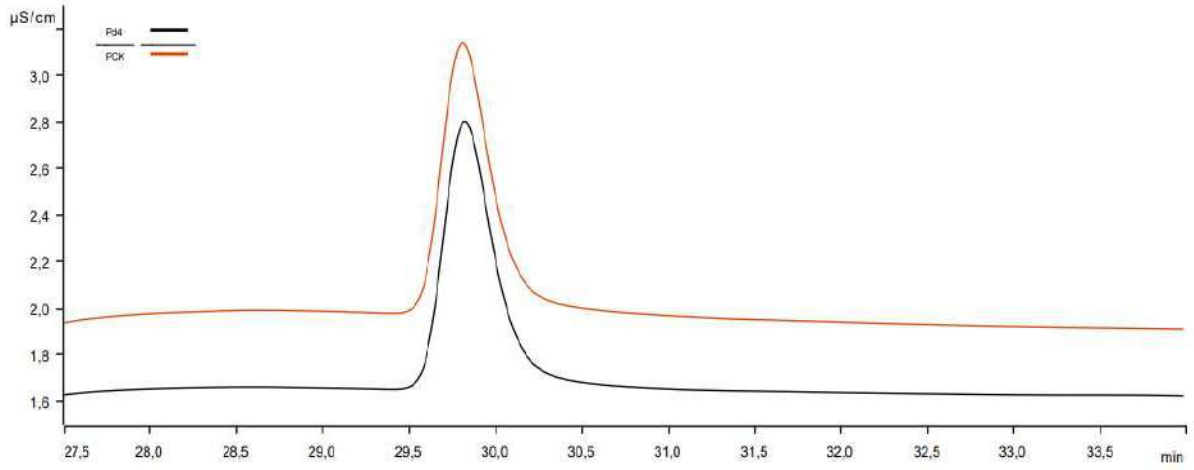


Figura 20. Cromatogramas de íons do padrão de Glifosato com rastreabilidade

6.4. APLICAÇÃO DO MÉTODO

A aplicação do método foi realizada em amostra real de água de riacho com interferência agrícola, e apresentou bons desempenhos, estando de acordo aos critérios de adequação dos métodos cromatográficos. Com finalidade de determinar, por cromatógrafo de íons por supressão química e de CO_2, se as amostras continham algum nível de concentração de glifosato, foi realizado a aplicação da metodologia nos 08 pontos monitorados, constatando-se que o pico que corresponde ao glifosato aparece na região próxima de 29,0 minutos de corrida, tem-se que em todas as amostras a quantidade de glifosato é menor que o limite de detecção do método (0,05 $mg.L^{-1}$) ou está ausente. Com esses resultados é possível afirmar que todas as amostras estão dentro do parâmetro estabelecido pela resolução CONAMA 357/05 [7], que estabelece que a quantidade máxima permitida de glifosato é 0,065mg L-1. Tabela 06.

Considerando um coeficiente de correlação de 0,996535, resolveu-se fortificar as amostras e verificar sua reprodutibilidade e possível interferência de matriz. As amostras foram fortificadas com padrões de concentração conhecidas e desenvolvidas como demonstrado na Figura 23. Com a avaliação do cromatograma, podemos observar que todas as amostras reproduziram sinais no tempo de retenção do glifosato, com exceção da amostra 2, que não reproduziu a concentração de glifosato introduzida na amostra. Por esse motivo teremos que realizar mais experimentos para avaliar interações entre os íons de glifosato e outros com força iônica diferentes.

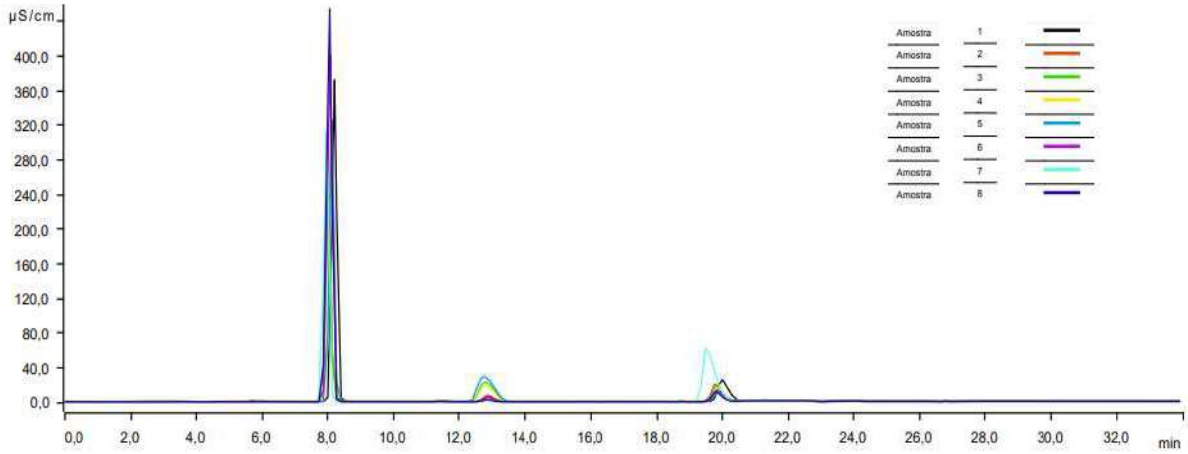


Figura 213. Cromatograma dos pontos S1 ao S8 para determinação do Glifosato sem fortificação

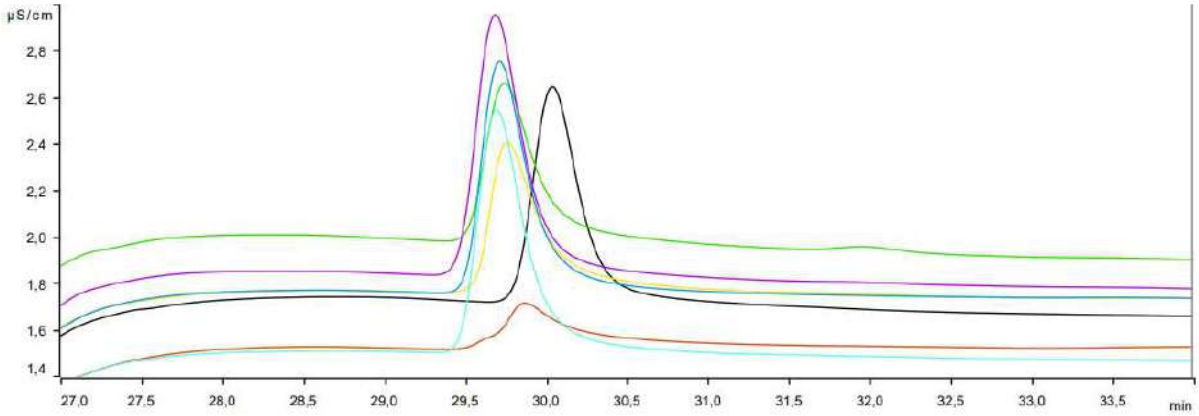


Figura 224. Cromatograma pontos S1 ao S8, ampliado na região do tempo de retenção do glifosato com fortificação

A metodologia analítica com detecção de condutividade também permitiu a quantificação de outros íons e cátions de interesse para a Saúde Pública, tais como, flúor, cloreto, nitrito, brometo, nitrato, sulfato, fosfato, lítio, Sódio, Amônio, Potássio, Magnésio e Cálcio.

Como os usos da água são inicialmente limitados por sua salinidade, este é uma variável a ser determinada em primeiro lugar para o enquadramento da água, conforme as classes dispostas na Resolução CONAMA Nº 357/05[7], sendo normalmente relacionado à clorinidade (Cl- ‰), quantidade de cloreto em gramas por quilo de água, através da equação: Salinidade [‰]=0,030+1,805xCl- ‰10 ou seja, Salinidade[‰]=0,030+1,805 x ([Cl-]mg.L^{-1} / 1000). A salinidade pode ser calculada com maior exatidão relacionada aos sólidos totais dissolvidos

(STD) na água [162]. Para a determinação da salinidade desta pesquisa em questão utilizou a conversão pela clorinidade, citada acima.

Na Tabela 13 são apresentados os resultados dos parâmetros avaliados quantitativamente, conforme metodologia.

Os resultados foram obtidos a partir dos dados fornecidos pelas análises realizadas em campo e em laboratório. As avaliações dos parâmetros foram realizadas com base nas classes para águas doces da resolução CONAMA 357/2005 [7].

Tabela 13 - Parâmetros analisados e avaliados conforme a Resolução CONAMA Nº357/05

ENSAIO	UNIDADE	Ponto S1 *CLASSE I	Ponto S2 *CLASSE I	Ponto S3 *CLASSE I	Ponto S4 *CLASSE I	Ponto S5 *CLASSE I	Ponto S6 *CLASSE I	Ponto S7 *CLASSE I	Ponto S8 *CLASSE I
Salinidade	(%)	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
Oxigênio Dissolvido (OD)	$mg.L^{-1}$	5,07	5,66	5,65	5,71	5,10	5,67	5,85	5,27
pH	UpH	7,07	5,58	7,33	7,26	7,26	5,54	7,18	6,68
Turbidez	NTU	8,40	15,0	4,93	10,1	18,3	26,4	23,8	35,1
Sólidos Dissolvido Totais	$mg.L^{-1}$	34,0	31,0	27,0	36,0	31,0	52,0	47,0	68,0
Óleos e Graxas	$mg.L^{-1}$	V.A	V.A	V.A	V.A	V.A	V.A	V.A	V.A
Lítio Total	$mg.L^{-1}$	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sódio Total	$mg.L^{-1}$	8,52	6,7	5,7	7,18	9,12	10,39	7,47	13,26
Amônio Total	$mg.L^{-1}$	3,83	4,50	ND	2,98	3,69	ND	ND	ND
Potássio Total	$mg.L^{-1}$	0,91	0,84	0,90	1,25	1,37	2,15	1,06	2,48
Cálcio Total	$mg.L^{-1}$	1,37	0,94	1,11	1,24	1,19	1,55	1,71	3,73
Magnésio Total	$mg.L^{-1}$	1,59	1,11	0,95	1,66	1,22	1,72	1,82	1,84
Fluoreto Total	$mg.L^{-1}$	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	ND	<0,05	<0,05	<0,05
Nitrito (Como N)	$mg.L^{-1}$	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	ND	ND	<0,5
Brometo Total	$mg.L^{-1}$	0,09	0,06	<0,05	0,06	0,09	0,06	0,05	0,05
Nitrato (Como N)	$mg.L^{-1}$	0,17	0,36	1,41	0,97	1,65	0,13	0,09	0,17
Cloretos (Cl^-)	$mg.L^{-1}$	ND	12,66	9,80	12,54	13,07	16,21	12,94	20,51

Sulfato Total	$mg.L^{-1}$	3,04	2,75	2,26	2,32	1,68	1,77	9,21	1,62
Fósforo Total (P^-) (ambientes lótico)	$mg.L^{-1}$	0,017	<0,016	0,047	0,100	ND	ND	ND	0,081
Glifosato	$mg.L^{-1}$	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Glifosato+Ampa	$mg.L^{-1}$	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

* Classificação conforme Resolução CONAMA 357/05, Classe I – Água doce.

V.A = Visualmente ausente

ND = Não detectado

Quanto as 21 variáveis analisadas podem-se observar que tais resultados indicam que dentre os parâmetros analisados os ambientes com influência agrícolas, ainda guardam características similares aos ambientes preservados e com boa qualidade das águas. Contudo vale destacar as concentrações de oxigênio dissolvidos (OD), que se apresentou com valores inferiores aos especificado pela resolução CONAMA 357/05 [7], Classe I, mas que ainda se apresenta com concentrações aceitáveis para as demais classes da referida norma.

Uma variável importante em ambientes lóticos, para os ciclos de vida e preservação das águas, são as concentrações de pH, esta variável é ocasionada geralmente por consumo e por produção de dióxido de carbono (CO_2), realizados por todos os organismos fotossintetizantes e pelos fenômenos de respiração ou fermentação, produzindo ácidos fracos. Destaque-se que os rios brasileiros tendem a apresentar pH que varia de neutro a ácido [166]. O padrão estabelecido pela resolução CONAMA Nº357/2005 [7], corpos d'água doces (classes: I, II, III e IV), fixa o critério de pH entre 6,0 a 9,0 para haver proteção da vida aquática e adequação ao abastecimento da população.

Um ponto em destaque, é a baixa concentrações encontradas para os compostos nitrogenados e fosfatados, que são importantes contribuintes para o processo de eutrofização de corpos hídricos. Esse fato confirma a ausência de esgotos domésticos e/ou presença dos detergentes superfosfatados. A baixa drenagem pluvial de áreas agrícolas e urbanas também auxilia significativamente na adição de fósforo para os corpos d'água.

Outro indicador de qualidade dos corpos d'aguas avaliados, foi a concentração de sólidos dissolvidos, que apresentaram menos de 10% da concentração estabelecida pela resolução CONAMA 357/05, acarretando a preservação da vida aquática, uma vez que, altas concentrações de sólidos depositados no leito dos corpos d'aguas destroem os organismos que vivem nos sedimentos e servem de alimento para outros organismos, além de danificar os locais de desova de peixes.

Associada a concentrações de sólidos dissolvidos está a concentrações de turbidez, onde observou-se valores mais baixos nos rios de mata preservada, nesses locais a vazão do rio encontrava-se sem turbulências significativas que pudessem agitar os sedimentos de fundo. Os valores se elevaram nas áreas agrícolas podendo ser associado a decomposição de matéria orgânica que foi mais presente nessa área, além também dos processos de erosão na margem de rios agrícolas e de pecuária devido à ausência de mata ciliar.

7. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos para os parâmetros avaliados no método foram satisfatórios, para o herbicida em estudo e apresentaram boa linearidade das curvas analíticas, com coeficientes de determinação maiores que 0,999 na faixa entre 50 e 2000 $\mu g.L^{-1}$. As recuperações do método estiveram entre 70 e 120%, e os valores de precisão obtidos ficaram dentro do limite aceitável (RSD $\leq$ 20%).

O método quando aplicado nas amostras dos riachos com interferência agrícola, apesar de não ser detectado resíduo nenhum de glifosato, portanto, conclui-se que o método de cromatógrafo de íons por supressão química e de CO_2, proposto para a determinação de resíduos de agrotóxicos em água mostrou-se eficaz por atender as os parâmetros de validação de métodos cromatográficos.

No que se refere aos programas de gestão ambiental, o monitoramento da qualidade da água destaca-se como um importante instrumento de gestão dos recursos hídricos, uma vez que permite aumentar sua capacidade prognóstica, auxiliando na tomada de decisões gerenciais e oferece condições para prever situações de risco [160].

Dentre os 08 pontos monitorado, nenhuma apresentou quantidades de glifosato superiores ao limite de detecção, considerando os aspectos metodológicos empregados e, portanto, atendem ao parâmetro de qualidade estabelecido pela resolução CONAMA 357/05[7] – Classe para água doce e de consumo humano, aquicultura e recreação, relação ao valor máximo permitido de glifosato. A metodologia analítica com detecção de condutividade também permitiu a quantificação de outros íons de interesse para a Saúde Pública, tais como, flúor, cloreto, nitrito, brometo, nitrato, sulfato, fosfato, lítio, Sódio, Amônio, Potássio, Magnésio e Cálcio, onde foi possível avaliar a qualidade da água em função ao enquadramento da Resolução CONAMA Nº 357/2005 [7], que apenas o parâmetro de Oxigênio Dissolvido

(OD), apresentou concentração abaixo do esperado para o enquadramento classe I, mas que a concentração atendia as especificações para os demais enquadramento da resolução referida.

A informação a sociedade é por nós compreendida como uma disponibilidade de resultados que possibilitem o diagnóstico ou solução de um problema existente na realidade social e ambiental.

8. REFERÊNCIAS

[1] ANA. Agência Nacional de Águas. 2006. **Plano de ações e gestão integrada do Complexo Estuarino-Lagunar Mundaú-Manguaba**. Disponível em: <http://www.ana.gov.br/bibliotecavirtual/arquivos/20061122145648_CELMM%20 - % 20 completo.pdf>. Acesso em: 31 Jul. 2020.

[2] RIBEIRO. Anézia Lima Chaves Ribeiro. 2011. Implementação e validação de metodologia para determinação Simultânea de Glifosato e AMPA (Ácido Aminometilfosfônico) em Águas naturais por IC/Condutometria. Dissertação (Mestrado em Ciências Aplicadas a Produtos para Saúde) –Universidade Federal Fluminense. Niterói/RJ).

[3] UDOP – União Nacional da Bioenergia. 2020 – Disponível em: <https://www.udop.com.br/producaobrasileiraarquivos/15/02mar22_acompanhamento_producao_safra_2020a2021_divulgado_31072020.pdf>. Acesso em 02 mar. 2022.

[4] N. M. Brito, O. P. Júnior, M. A. Ribeiro, T. C. Santos. **Métodos de extração e determinação do herbicida glifosato: breve revisão**. Revista Química Nova, Vol. 25, nº 3, São Paulo – SP, maio, 2002.

[5] FAO – Food And Agriculture Organization of the United Nations. 2016 – Disponível em: <http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/Specs/Glyphosate_2016_02_10.pdf>. Acesso em 02 Ago. 2020.

[6] ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. 2018 – Disponível em: < https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em 27 Mar. 2022.
Glifosato,
Disponível:<file:///C:/Users/Fabio/Downloads/G01%20%E2%80%93%20Glifosato%20a%20partir%20de%2017.08.2021.pdf>. Acesso em 23 de Jun. 2022.

[7] CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as

condições e padrões de lançamentos de efluentes, e das outras providências. Resolução n. 357 de 17 de março de 2005 – Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em 02 Ago. 2020.

[8] US EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **National Primary Drinking Water Regulations. 1993** – Disponível em: <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/20001S06.PDF?Dockey=20001S06.PDF>. Acesso em 15 Ago. 2020.

[9] US EPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **2018 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories Tables** – Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2018-03/documents/dwtable2018.pdf>. Acesso em 15 Ago. 2020

[10] ScienceDirect – Journal & Books – Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/search?qs=glyphosate >. Acesso em 10 Mar. 2022.

[11] J. Xu, et al. *Glyphosate contamination in grains and foods: An overview.*c Food Control 106 (2019) 106710.

[12] A.H.C. Van Bruggen, M.M. He, K. Shin, V. Mai, K.C. Jeong, M.R. Finckh. J.G. Jr. Morris. ***Environmental and health effects of the herbicide glyphosate***. Science of the Total Environment 616–617 (2018) 255–268.

[13] HESS, S. C. Ensaios sobre a poluição e doenças no Brasil. 1ª edição, São Paulo, 2018 – Outras expressões, 155 p.

[14] R.O. Nodari, S.C. Hess. *Sales Champion, Scientifically Glyphosate is a Hazardou Pesticie. Extensio: R. Eletr. de Extensão.* v. 17, n. 35 (2020) 02-18.

[15] PAPADOYANNIS, I.N.; SAMANIDOU, V.F. Ion Chromatography Principles, Suppressed and Nonsuppressed. Encyclopedia of Chromatography. 2004, p. 858-861.

[16] P.V.D. Moraes. P. Rossi. Comportamento Ambiental do Glifosato. Scientia Agraria Paranaensis. V. 9, n. 3 (2010) 22-35.

[17] SMALL, H.;STEVENS,T.S.; BAUMAN,W.C.; Novel ion exchange chromatography method using condutimetric detection. Analytical Chemistry. V. 47 n. 11, sept. 1975.

[18] A.L. Valle, F.C.C. Mello, R.P. Alves-Balvedi, L.P. Rodrigues, L.R. Goulart. *Glyphosate detection: methods, needs and challenges*. Environmental Chemistry Letters. V.**17,** (2019) 291–317.

[19] T.C.P.G. Catrinck, A. Dias, M.C.S. Aguiar, F.O. Silvério, P.H. Fidêncio, G.P. Pinhob. *A Simple and Efficient Method for Derivatization of Glyphosate and AMPA Using 9-Fluorenylmethyl Chloroformate and Spectrophotometric Analysis.* J. Braz. Chem. Soc. V. 25, N. 7 (2014) 1194 -1199.

[20] Gros, P., Ahmed, AA, Kühn, O, P. Leiwerber. Influência de íons metálicos na detecção de glifosato por FMOC-Cl. *Environ Monit Assess* **191,** 244 (2019).

[21] A. Royer, S. Beguin,J.C. Tabet, S. Hulot, M.A. Reding, P.Y. Communal. *Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid residues in water by gas chromatography with tandem mass spectrometry after purification and derivatization of ion exchange resin. Application in Vegetable Matrices*. *Analytical Chemistry* V.72 N.16, *(***2000)** 3826-3832

[22] A. Grandcoin, S. Piel, E. Baurés. *AminoMethylPhosphonic acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate.* Water Research 117 (2017) 187-197.

[23] A. Grandcoin, S. Piel, E. Baurés. *AminoMethylPhosphonic acid (AMPA) in natural waters: Its sources, behavior and environmental fate.* Water Research 117 (2017) 187-197.

[24] Carla M. Ribeiro to Eliane M. Miguel to Jonadab dos S. Silva Cristian B. da Silva Marília Goulart Lauro T. Kubota Fabiano B. Gonzaga Wilney JR Santos Phabyanno R. Lima.

Application of a nanostructured platform and imprinted sol-gel film for determination of chlorogenic acid in food samples. Talanta V. 156–157, 15 August 2016, Pages 119-125.

[25] LIRA, Thaisa Kelly da Silva. A qualidade da água em riachos do complexo estuarino lagunar Mundaú-Manguaba – CELMM. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Mestrado em Tecnologias Ambientais) Campus Marechal Deodoro, Instituto Federal de Alagoas, Marechal Deodoro, 2019.

[26] ASTM NBR 9897:1987 - Planejamento de Amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores.

[27] ASTM NBR 9898:1987 – Preservação e Técnicas de Amostragem de efluentes Líquidos e Corpos Receptores.

[28] Google Earth 2020, Câmera 13526 m, 9°46'36"S, 36°51'10"W. <https://earth.google.com/web/@9.68567515,35.86601222,96.99538351a,26774.1457d,35y,-8.85797749h,59.99980548t,0r> Acesso em 09 Ago. 2020. Elaborado pelo autor.

[30] EITH, C.; KOLB, M.; RUMI, A.; SEUBERT, A. Práticas em Cromatografia de Íons Metrohm Ltda. Suíça, 2006-2007, 160 p.

[31] AMARANTE JÚNIOR, O. P.; SANTOS, T. C. R. DOS; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Glifosato: Propriedades, toxicidade, usos e legislação: breve revisão. Quim. Nova. Campinas – SP, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

[32] Zelenkova NF, Vinokurova NG (2008) Determination of glyphosate and its biodegradation products by chromatographic methods. J Anal Chem 63:871–874.

[33] Metrohm Pensalab, FGC-40192 - Requisitos de Instalação e Treinamento - IC_IFAL - PP-154187_20REV9 - CAS-103092-S1D2K5.

[34] Nodar, R. Onofre; Hess, S. Corina - CAMPEÃO DE VENDAS, CIENTIFICAMENTE O GLIFOSATO É UM AGROTÓXICO PERIGOSO. Revista Extensio UFSC - DOI: 10.5007/1807-0221.2020v17n35p2.

[35] RIBAS, P. P.; MATSUMURA, A. S. A química dos agrotóxicos: impacto sobre a saúde e meio ambiente. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v.10(14), p. 149-158, 2009.

[36] https://www.portaldoagronegocio.com.br/gestao-rural/analise-de-mercado/noticias / mercado-de-defensivos-agricolas-bate-recorde-e-movimenta-mais-de-r-100-bilhoes-em - 2020-aponta-estudo.

[37] CONAB, 2021 - https://www.conab.gov.br/info-agro/analises-do-mercado-agropecuario-e-extrativista/analises-do-mercado/historico-mensal-de-cana-de-acucar/item/17508-cana-de-acucar-analise-mensal-dezembro-2021-janeiro-2022.

[38] BRASIL. Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989. Dispõe sobre a pesquisa, a experimentação, a produção, a embalagem e rotulagem, o transporte, o armazenamento, a comercialização, a propaganda comercial, a utilização, a importação, a exportação, o destino final dos resíduos e embalagens, o registro, a classificação, o controle, a inspeção e a fiscalização de agrotóxicos, seus componentes e afins, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 12 jul. 1989.

[39] BRASIL. **IBAMA, 2010 -** INSTITUTO BRASILEIRO DO MEIO AMBIENTE E DOS RECUSOS NATURAIS RENOVÁVEIS (IBAMA). **Produtos agrotóxicos e afins comercializados em 2009 no Brasil**. Brasília: IBAMA. 2010. 83 p.

[40] BRASIL. **IBAMA, 1996 -** BRASIL. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA). Portaria Normativa nº84, de 15 de outubro de 1996. Registro e avaliação do potencial de periculosidade ambiental – (ppa) de agrotóxicos. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 18 out. 1996.

[41] FONTES et al., 2003. https://doi.org/10.1017/S0043174500033348 FONTES, J. R. A. Manejo Integrado de Plantas Daninhas. Documentos 113. Planaltina. 2003.

[42] SURIYAGODA, L.; COSTA W. A. J. M.; LAMBERS, H. Growth and phosphorus nutrition of rice when inorganic fertiliser application is partly replaced by straw under varying moisture availability in sandy and clay soils. Plant Soil, v. 384, n. 1-2, p. 53- 68, 2014. DOI: https://doi.org/10.1007/s11104-014-2049-1.

[43] SANTOS, E. A.; CORREIA, N. M.; BOTELHO, R. G. **Resíduos de herbicidas em corpos hídricos - Uma revisão**. Revista Brasileira de Herbicidas, v.12, n.2, p.188- 201, 2013.

[44] RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas.** 5. ed., Londrina, 2005, 592p.

[45] BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), Secretaria de Defesa Agropecuária. 2013. AGROFIT – Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. Apresenta informações sobre produtos fitossanitários. Disponível em: <http://www.agricultura.gov.br/servicos-e-sistemas/sistemas/agrofit>.
Acesso em: 10/06/2022.

[46] AULING, R. **Development of LC-MS method for determination of glyphosate residues in wheat.** 2009. 32 p. [dissertation] - University Of Tartu, Faculty of Science and Technology Institute of Chemistry, Tartu, Estônia, 2009.

[47] GEIGER, D. R.; KAPITAN, S. W.; TUCCI, M. A. Glyphosate inhibits photosynthesis and allocation of carbon to starch in sugar beet leaves. Plant Physiology, Madison, v. 2, p.468-472, 1986.

[48] MONQUERO, P. A. et al. Absorção, translocação e metabolismo do glyphosate por plantas tolerantes e suscetíveis a este herbicida. Planta Daninha, Jaboticabal, v. 22, n. 3, p. 445-451, 2004.

[49] British Crop Protection Council. Em The Pesticide Manual: Incorporating.

[50] FRANZ, J. E.; MAO, M. K.; SIKORSKI, J. A. Glyphosate: **A Unique Global Herbicide**. American Chemical Society, Washington DC, 1997, p.653.

[51] MARQUES, A. R. F. Estudos de Degradação do Glifosato. 2008. Dissertação (Mestrado em Química Analítica e Controle de Qualidade) – Universidade de Aveiro, 2008.

[52] IUPAC. Glyfosate. Disponível em: <http//sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/373.htm>.

[53] SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. **Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água**. In. Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente. Curitiba. v. 13, 2003.

[54] GALLI, A. J. B; MONTEZUMA, M. C. Alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura. Monsanto do Brasil Ltda. ACADCOM Gráfica e Editora Ltda. 2005.

[55] Harris, D. C.; Quantitative Chemical Analysis, 4 ed., Freeman: New York,1995.

[56] CASTRO, C.R.P.; VIEIRA, L.E. **Aspectos gerais dos reguladores vegetais**. In: CASTRO, C.R.P.; VIEIRA, L.E. Aplicações de reguladores vegetais na agricultura tropical. Guaíba: Agropecuária, 2001. Cap. 5, p. 25-33.

[57] BLANCO, F. M. G. **Controle das plantas daninhas na cultura da cana-de-açúca**r. In: REUNIÃO ITINERANTE DO INSTITUTO BIOLÓGICO, 9, 2003, Catanduva, SP. Anais... Catanduva: Instituto Biológico, 2003, p. 91-97.

[58] NETTO, J. M. **Maturadores e reguladores vegetais na cultura da cana-de-açúcar**. In: SEGATO, S.V. PINTO, A. de S.; JENDIROBA, E.; NÓBREGA, J.C.M. de (Org.). Atualização em produção de cana-de-açúcar. Piracicaba: CP 2, 2006. p. 307-318.

[59] SILVA, M. A.; CARLIN S. D.; CAPUTO M. M. **Tipos de colheita e épocas de aplicação de glifosate na erradicação de soqueiras de cana-de-açúcar**. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, DF, v. 41, n. 1, p. 43-49, 2006.

[60] CASTRO, P. R. C. et al. **Ação comparada de ethrel, fuzilade e roundup, em duas épocas de aplicação, na maturação e produtividade da cana-de-açúcar** 'SP 70-1143'. Revista de Agricultura, Piracicaba, v. 77, n. 1, p. 23-38, 2002.

[61] ALMEIDA, J. C. V. et al. Eficiência agronômica de sulfometuronmethil como maturador na cultura da cana-deaçúcar. STAB, v. 21, n. 3, p. 36-37, 2003.

[62] LEITE, G.H.P. **Maturação induzida, alterações fisiológicas, produtividade e qualidade tecnológica da cana-deaçúcar (Saccharum officinarum L.).** 141 f. Dissertação (Mestrado em Produção Vegetal). Faculdade de Ciências Agronômicas, Uiversidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Botucatu, 2005.

[63] TONI, L. R. M.; SANTANA, H.; ZAIA, D. A. M. Adsorção de glyphosate sobre solos e minerais. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n.4, p.829-833, 2006.

[64] https://www.agrolink.com.br/agrolinkfito/produto/roundup-original-i_8749.html. Acesso em: 23/06/2022.

[65] FRIGHETTO, R.T.S. **Impacto ambiental decorrente do uso de pesticidas agrícolas**. In: Melo, I.S. & Azevedo, J.L. Microbiologia ambiental. Embrapa, cap 17, p. 415-438, 1997.

[66] SPADOTTO, C. A. **Classificação do impacto ambiental**. Comitê do Meio Ambiente, Sociedade Brasileira da ciência das Plantas Daninhas, 2002.

[67] TAROUCO, C.P. **Cinética e Fisiologia da biodegradação de glifosato por bactérias isoladas de solos expostos a este herbicida**. Dissertação de mestrado, Centro de Biotecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

[68] MORAES, P.V.D.; ROSSI, P. **Comportamento ambiental do glifosato**. Scientia Agraria Paranaensis, v.9, n. 3, p. 22-35, 2010.

[69] ANDRÉA, M. M.; PERES, T. B.; LUCHINI, L. C.; BAZZARIN, S.; PAPINI, S.; MATALLO, M. B.; SAVOY, V. L. T. Influence of repeated applications of glyphosate in its

persistence and soil bioactivity. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v.38, n.11, p.1329-1335, 2003.

[70] KRAEMER, A. F.; MARCHESAN, E.; AVILA, L. A.; MACHADO, S. L. O; GROHS, M. **Destino ambiental dos herbicidas do grupo das imidazolinonas**. Planta Daninha,v. 27, n.3, p.629-639, 2009.

[71] LOCKE, M. A.; ZABLOTOWICZ, R. M.; REDDY, K. N**. Integrating soil conservation practices and glyphosate-resistant crops: impacts on soil**. Pest Management Science**,** v.64, n. 4, p.457–469, 2008.

[72] PRATA, F.; LAVORENTI, A. **Retenção e mobilidade de defensivos agrícolas no solo**. In: ALLEONI, L. R. F.; REGITANO, J. B. (Ed.). Apostila do simpósio sobre dinâmica de defensivos agrícolas no solo: aspectos práticos e ambientais. Piracicaba: ESALQ, Universidade de São Paulo, pp. 57-69, 2002.

[73] MATTOS, M. L. T.; PERALBA, M. C. R.; DIAS, S. L. P. PRATA, F.; CAMARGO, L. Monitoramento ambiental do glyphosate e do seu metabólito (ácido aminometilfosfônico) na água de lavoura de arroz irrigado. Pesticidas: **Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.12, n. 1, p.145-154, 2002.

[74] VEIGA, F.; ZAPATTA, J. M.; MARCOS, F.; ALVAREZ, E. Dynamics of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in a forest soil in Galicia, north-west Spain. **The Science of the Total Environment**, v. 271, n.1-3, p.135-144, 2001.

[75] HANEY, R. L.; SENSEMAN, S. A.; HONS, F.M. Effect of Roundup ultra on microbial activity and biomass from selected soils. **Journal of Environmental Quality**, Texas, v.31, n.3, p.730-735, 2002.

[76] ARAUJO, A. S.; MONTEIRO, R. T.; ABARKELI, R. B. Effect of glyphosate on the microbial activity of two Brazilian soils. **Chemosphere**, Oxford, v.52, n.52, p.799-804, 2003.

[77] ZOBIOLE, L., KREMER, R., OLIVEIRA, R. AND CONSTANTIN, J. Glyphosate affects micro-organisms in rhizospheres of glyphosate-resistant soybeans. **Journal of Applied Microbiology**, no. doi: 10.1111/j.1365-2672.2010.04864.

[78] ARANTES, S. A. C. M.; LOVORENTI, A.; TORNISIELO, V. L. Efeito da calagem e do glyphosate na atividade microbiana de diferentes classes de solos. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, Curitiba, v.17, n.0, p.19-28, 2007.

[79] BATTAGLIN, W. A.; KOLPIN, D. W.; SCRIBNER, E. A.; KUIVILA, K. M.; SANDSTROM, M. W. Glyphosate, other herbicides, and transformation products in Midwestern streams, 2002. **Journal of the American Water Resources Association,** v.41, n.2, p.323-332, 2005.

[80] GOMEZ, M. A.; SAGARDOY, M. A. Effect of glyphosate herbicide on the microflora and mesofauna of a sandy soil in a semiarid region. **Revista Latinoamericana de Microbiologia,** Marelos**,** v.27, n.4, p.351-357, 1985.

[81] SIIMES, K.; RÄMÖ, S.; WELLING, L.; NIKUNEN, U.; LAITINEN, P. Comparison of the behaviour of three herbicides in a field experiment under bare soil conditions. **Agricultural Water Management**, Ohio, v.84, n.1-2, p.53-64, 2006.

[82] GIESY, J. P.; DOBSON, S.; SOLOMON, K. R. Ecotoxicological risk assessment for roundup herbicide. **Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.167, n.1, p.35-120, 2000.

[83] RUEPPEL, M. L.; BRIGHTWELL, B. B.; SCHAEFER, J.; MARVEL, T. T. Metabolism and degradation of glyphosate in soil and water. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, California, v.25, n. 3, p.517-528, 1977.

[84] LIU, C-M.; MCLEAN, P. A.; SOOKDEO, C. C.; CANNON, F. C. Degradation of the herbicide glyphosate by members of family *Rhizobiaceae*. **Applied Environmental Microbiology**, Washington DC, v.57, n.6, p.1799-1840, 1991.

[85] SOLOMON, K. R.; THOMPSON, D. G. Ecological risk assessment for aquatic organisms from over-water uses of glyphosate. **Journal of Toxicology and Environmental Health B**, Philadelphia, v.6, n.3, p.211-246, 2003.

[86] PATERSON, M. Gliphosate Análisis of Risks to Endangered and Threatened Salmon and Steelhead. Disponível em: http://www.epa.gov/oppfead1/endanger/effects/glyphosate-analysis.pdf, acesso: 23/06/2022.

[87] SKARK, C.; ZULLEI-SEIBERT, N.; WILLME, U.; GATZEMANN, U.; SCHLETT C. Contribution of non-agricultural pesticides to pesticide load in surface water. **Pesticide Management Science**, New York, v.60, n. 6, p.525-530, 2004.

[88] RAMWELL, C. T; HEATHER, A. I; SHEPHERD, A. J. Herbicide loss following application to a railway. **Pesticide Management Science**, New York, v.60, n. 6, p.556-564, 2004.

[89] TATE, T. M; JACKSON, R. N; CHRISTIAN, F. A. Effects of glyphosate and dalpon on total free amino acids profiles of *Pseudosuccinae columella* snails. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v.64, n.1, p.258-262, 2000.

[90] KOLLMAN, W.; SEGAWA, R. **Interim report of the pesticide chemistry database: environmental hazards assessment program**. Department of Pesticide Regulation,1995. Disponível em: https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.432.8080&rep=rep1&type=pdf. Acesso em: 23.06.2022.

[91] BRONSTAD, J. O.; FRIESTAD, H. O. The herbicide glyphosate, p. 200-205. Lon dres: Butterworth, 1985.

[92] QUAGHEBEUR, D.; SMET, B.; WULF, E.; STEURBAUT, W. Pesticides in rainwater in Flanders, Belgium: results from the monitoring program 1997-2001. **Journal of Environmental Monitoring**, Cambridge, v.6, n.3, p.182-190, 2004.

[93] BRASIL. Nota Técnica nº 23/2018/SEI/CREAV /GEMAR/GGTOX/DIRE3/ANVISA. Apresenta a Nota Técnica Preliminar sobre as conclusões da reavaliação do Glifosato com as respectivas recomendações e proposta de minuta de RDC a ser submetida à consulta pública.

[94] PMRA. Health Canada Pest Management Regulatory Agency. Re-evaluaon Decision Glyphosate. Oawa, Ontario. April 2017.

[95] USEPA. Unites States Environmental Protecon Agency. Glyphosate. Interim Registraon Review decision. Case number 0178. January 2020.

[96] EFSA. Final addendum to the Renewal Assessment Report. Public version. Glyphosate. Outubro 2015.

[97] European Food Safety, A. (2015). Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance glyphosate. EFSA Journal, 13(11), 4302.

[98] BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Portaria 84, de 15 de outubro de 1996 do IBAMA. Dispõe sobre o efeito de registro e avaliação do potencial de periculosidade ambiental (ppa) de agrotóxicos, seus componentes e afins, e institui o sistema permanente da avaliação e controle dos agrotóxicos, segundo disposições do decreto nº 98.816 em seu art. 2º. Disponível em: https://www.ibama.gov.br/component/legislacao/?view=legislacao&legislacao=99498 Acesso em: 23/06/2022.

[99] BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Portaria nº 03, de 16 de janeiro de 1992.

[100] BRASIL. Ministério da Saúde. Resolução da Diretoria Colegiada - RDC n. 294, de 29 de julho de 2019. Dispõe sobre os critérios para avaliação e classificação toxicológica, priorização da análise e comparação da ação toxicológica de agrotóxicos, componentes, afins e preservativos de madeira, e dá outras providências. Disponível em:

http://www.in.gov.br/web/dou/-/resolucao-da-diretoria-colegiada-rdc-n-294-de-29-de-julhode-2019-207941987. Acesso em: 06 jun. 2020.

[101] Ministério do Meio Ambiente. Declaração do Rio sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento. 1992.
Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/sdi/ea/documentos/convs/decl_rio92.pdf.
Acesso em: 31 jul. 2017.

[102] FIOCRUZ. GT de Agrotóxicos da Fiocruz: Fact Sheet nº 1. 2019. Disponível em: https://portal.fiocruz.br/sites/portal.fiocruz.br/files/documentos/agrotoxicos_fact_sheet_1_ atu alizacao.pdf. Acesso em: 21 abr. 2021.

[103] https://www.gov.br/anvisa/pt-br/ acessoainformacao / perguntasfrequentes / agrotóxicos / novo-marco-regulatorio.

[104] LEVIGARD, Y. E.; ROZEMBERG, B. **A interpretação dos profissionais de saúde acerca das queixas de "nervos" no meio rural: uma aproximação ao problema das intoxicações por agrotóxicos.** *Cad. Saúde Pública*, vol.20, n.6, pp. 1515-1524,2004.

[105] SCHIESARI, L. **Defensivos Agrícolas: Como evitar danos à saúde e ao meio ambiente.** Séries Boas Práticas. Nº 8. Disponível em:https://ipam.org.br/wp-content/uploads/2012/08/defensivos_agri%CC%81colas_como_evitar_danos_a%CC%80.pdf. Acesso em: 06.06.2022.

[106] FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). 1986.: ***In.*** Bolognesi, C., Bonatti, S., Degan, P., Gallerani, E., Peluso, M., Rabboni, R., Roggieri, P. and Abbondandolo, A., **Genotoxic Activity of Glyphosate and Its Technical Formulation Roundup**. J. Agric. Food Chem., 45, 1957-1962, 1997.

[107] BABA, Y.; TAKEDA, M.; YOSINO, K.; SAGARA, E.; TAI, T.; YAMASITA, M. **Acute toxicicty of the herbicide "Roundup" in the rat**. Jpn. J. Toxicol., 2, 397-400, 1989.

[108] BOLOGNESI, C.; BONATTI, S.; DEGAN, P.; GALLERANI, E.; PELUSO, M.;

RABBONI, R.; ROGGIERI, P.; ABBONDANDOLO, A. **Genotoxic Activity of Glyphosate and Its Technical Formulation Roundup**. J. Agric. Food Chem., v.45, n.5, p. 1957-1962, 1997.

[109] TEÓFILO, R. F. **Planejamentos Experimentais para a Otimização da Resposta Voltamétrica na Determinação do Herbicida Glifosato em Solo, Água e Vegetais**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) — Universidade Federal de Viçosa, Viçosa- MG, 2003.

[110] SUN, Y.; WANG, C.; WEN, Q.; WANG, G.; WANG, H.; QU, Q.; HU, X. **Determination of Glyphosate and Aminomethylphosphonic Acid in water by LC using a New Labeling Reagent, 4 – Methoxybenzenesulfonyl Fluoride**. Chromatographia, v. 72, p.679 — 686, 2010.

[111]https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2022-03/glifosatonortoxsl_0.pdf. Acesso em 09/06/2022.

[112] BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA - Agrotoxicologia. Disponível em:
http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home/agrotoxicotoxicologia.
Acesso em: 06.06.2022.

[113] SULLIVAN, T.P.; SULLIVAN, D.S.: 1979. **In**. CARLISLE, S.M.; TREVORS, J.T. **Glyphosate in the environment.** Water, air and soil pollution, v.9, pp. 409-420, 1988.

[114] POLESE, L.; Tese de Doutorado, Universidade Estadual Paulista, Brasil, 2001.

[115] BORGGAARD, O. K.; GIMSING, A. L. Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review. Pest Management Science, v. 64, n. 2, p. 441-456, 2008.

[116] DORES, E. F. G. C; DE-LAMONICA-FREIRE, E. M. **Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para o consumo humano em primavera do leste, Mato Grosso – análise preliminar**. *Quim. Nova*, v. 24, p. 27-36. 2001.

[117] MATOS, F. S; **determinação de glifosato e AMPA em água porinjeção direta da amostra em cromatografia iônica capilar e LC-MS/MS.** Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS). 2014.

[118] Arnold J Burns, Colaboradores:, Liquid Chromatographic Determination of Glyphosate Technical and Its Formulation: Collaborative Study, *Journal of Association of Official Analytical Chemists* , Volume 66, Issue 5, 1 de setembro de 1983, Páginas 1214–1219, https://doi.org /10.1093/jaoac/66.5.1214

[119] MORLIER, Lynn W.; TOMKINS, David F. Determinação cromatográfica líquida de glifosato em formulações granulares solúveis em água: estudo colaborativo. **Journal of AOAC International** , v. 80, n. 3, pág. 464-468, 1997.

[120] MOROVJÁN, György; FEKETE, Jenö; RÉPÁSI, János. Determinação de glifosato e alguns compostos relacionados por cromatografia líquida de troca iônica de alta eficiência. **Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies** , v. 18, n. 16, pág. 3219-3232, 1995.

[121] RELYEA, R. A. **The lethal impact of Roundup on aquatic and terrestrial amphibians**. Ecological Applications, v.15, n.4, p.1118-1124. 2005.

[122] PAULL B.; NESTERENKO P. N. **Novel ion chromatographic stationary phases for the analysis of complex matrices**. Analyst, v. 130, n. 2, p. 134-146, 2005.

[123] SKOOG, D. A.; *et. al*. **FUNDAMENTOS DE QUÍMICA ANALÍTICA**. 8ª ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning. 2006.

[124] RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO L. F. C. **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos**. Quim Nova, v.27, n.5, p.

771-780, 2004.

[125] LANÇAS, F. M. **Extração em Fase Sólida (SPE)**. São Carlos, Ed. RiMa, 4ª Ed, 2004.

[126] SANCO (EUROPEAN COMMISSION) Quality Control Procedures for Pesticide Residues Analysis, 4a Edição, Documento N° SANCO/12495/2011, 01 de Fevereiro 2012, Bruxelas, Bélgica. 2012.

[127] Powell, H. A.; Kerby, N. W.; Rowell, P.; J. Chromatogr. 1990, 502, 201.

[128] Lundgren, L. N.; J. Agric. Food. Chem. 1986, 34, 353.

[129] Thompson, D.G.; Cowell, J.E.; Daniels, R. J.; Staznik, B.; MacDonald, L. M.; J. AOAC Int. 1989, 72, 355.

[130]Aubin, A. J.; Smith, A. E.; J. Agric. Food Chem. 1992, 40, 1163

[131]Tuinstra, L. G. M. T.; Kienhuis, P. G. M.; Chromatographia 1987, 24, 696.

[132] Cowell, J. E.; Kunstman, J. L.; Nord, P. L.; Steinmetz, J. R.; Wilson, G. R.; J. Agric. Food. Chem. 1986, 34, 955.

[133] Bauer, K. H.; Knepper, T. P.; J. Chromatogr. A 1999, 837, 117.

[134] Vreeken, R. J.; Speksmijder, P.; Bodeldijik-Pastorava, I.; Noij, Th, H. M.; J. Chromatogr. A 1998, 794, 187.

[135] Ridlen, J.S.; Klopf, G.J.; Nieman, T. A.; Anal. Chim. Acta 1997, 341, 195.

[136] Sem, N. P.; Baddoo, P. A.; Int. J. Environ. Anal. Chem. 1996, 63, 107.

[137] Tsunoda, N.; J. Chromatogr. 1993, 637, 167.

[138] Börjesson, E.; Torstensson, L.; J. Chromatogr. A 2000, 886, 207.

[139] Tsuji, M.; Akiyama, Y.; Yano, M.; Anal. Sci. 1997, 13, 283.

[140] Kataoka, H.; Ryu, S.; Sakiyama, N. Makita, M.; J. Chromatogr. A 1996, 726, 253.

[141] SPADOTTO, C. A. **Avaliação de riscos ambientais de agrotóxicos em condições brasileiras**. Embrapa Meio Ambiente. Documentos, 58, 2006.

[142] SANTOS, E. A.; CORREIA, N. M.; BOTELHO, R. G. Resíduos de herbicidas em corpos hídricos - Uma revisão. Revista Brasileira de Herbicidas, v.12, n.2, p.188- 201, 2013.

[143] USEPA. United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System. Disponível em: http://www.epa.gov/iris/index.html. Acesso em: 15 de dezembro de 2013.

[144] GUSTAFSON, D.I. Groudwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachibility. Environmental Toxicology and Chemistry, v.8, n.4, p.339-357, 1989.

[145] Thompson M., ELLISON, S.L.R., and WOOD, R. HARMONIZED guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC technical report). Pure and Apllied Chimistry 74, 835-855.2002.

[146] DOQ-CG-CRE-008. Orientação sobre validação de métodos analíticos. Revisão 08-ABR/2020. Disponível em:
<http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_08.pdf> Acesso em: 18/05/2022

[147] ANVISA. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RE n° 899 de 29 de maio de 2003. Guia para a Validação de Métodos Analíticos e Bioanalítico.

[148] DIONEX CORPORATION. Sistema supressor para análise de ânions (A) e de cátions (B). Fonte: www.dionex.com/en-us/webdocs/87169-Man-Supressor-CES-300- 065386-02-Aug12.pdf> Acesso em: 18/06/2022.

[149] DIONEX CORPORATION. Manual de produtos. Disponível em: <http://www.dionex.com/en-us/documents/lp-71572.html> Acesso em: 18/06/2022.

[150] PASCHOAL, R. A. J.; RATH, S.; AIROLDI, S. P. F. **Validação de métodos cromatográficos para a determinação de resíduos de medicamentos veterinários em alimentos**. Quim. Nova, v 31, n.5, p. 1190-1198, 2008.

[151] ROZET, E.; CECCATO, A.;HUBERT, C.; ZIEMONS, E.; OPREAN, R.; RUDAZ, S.; BOULANGER, B.; HUBERT, P. Analysis of recent pharmaceutical regulatory documents on analytical method validation. Journal of Chromatography A, v. 1158, p. 111-125, 2007.

[152] CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LICHTIG, J. **Qualidade de medições em quimica analítica. Estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica em chama**. Quimica Nova, v.24, n. 3, p. 374-380, 2001.

[153] CARDOZO, M. H. W. M.; NÓBREGA, A. W.; ABRANTES, S. **Efeito da resposta cromatográfica acentuada e induzida pela matriz: estudo de caso em tomates**. Revista Analítica, v. 34, p. 48-55, 2008.

[154] RIBEIRO, M. A.; KNOPPERS, B. A.; CARREIRA, R. S. 2011. **Fontes e distribuição de matéria orgânica sedimentar no complexo estuarino lagunar de Mundaú-manguaba/AL, utilizando esteróis e álcoois como indicadores.** Química Nova, v. 34, p. 1111-1118.

[155] OLIVEIRA, A. M.; KJERFVE, B. 1993. **Environmental responses of a tropical coastal lagoons system to hydrological variability: Mundaú-Manguaba**, Brazil. Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 37, n. 6, p. 575-591.

[156] ALVARES, C.A.; STAPE, J.L.; SENTELHAS, P.C.; GONÇALVES, J.L. de M.; SPAROVEK, G. 2013. **Köppen's climate classification map for Brazil**. Meteorologische Zeitschrift, v.22, p.711-728.

[157] OLIVEIRA, A. M.; KJERFVE, B. 1993. **Environmental responses of a tropical coastal lagoons system to hydrological variability: Mundaú-Manguaba**, Brazil. Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 37, n. 6, p. 575-591.

[158] INMET, 1992. Normais Climatológicas (1961–1990). Instituto Nacional de Meteorologia, Brasília - Brazil.

[159] KJERFVE, B., 1994. **Coastal lagoons**. In: Kjerfve, B. (Ed.), **Coastal Lagoon Processes**. KJERFVE, B., MAGILL, K.E., 1989. **Geographic and hydrodynamic characteristics of shallow coastal lagoons**. Mar. Geol. 88, 187–199.

[160] TUNDISI, J.G. 2003. **Água no Século XXI**: Enfrentando a Escassez. São Carlos (SP): Rima.

[161] CRUZ, F.N.; BORBA, G.L.; ABREU, L.R.D. 2005. **Poluição, Ciências da natureza e realidade: interdisciplinar**, EDUFRN Editora da UFRN.Elsevier, Amsterdam, pp. 1–8.

[162] AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. 2017. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23ª ed.

[163] ALAGOAS. Decreto n.º 3.766, de 30 de outubro de 1978. Enquadra os Cursos D'água do Estado de Alagoas na Classificação Estabelecida pela Portaria n.º GM-0013, de 15 de janeiro de 1976, do Ministério do Interior e dá providências correlatas.

[164] ALAGOAS. Decreto nº 4.062, de 7 de outubro de 2008. Revoga o decreto estadual nº 3.766, de 30 de outubro de 1978, que enquadra os cursos d'água do estado de alagoas na classificação estabelecida pela portaria nº gm-0013, de 15 de janeiro de 1976, do ministério do interior, e dá providências correlatas.

[165] Daniel P. Hautman (USEPA, Office of Water) and David J. Munch (USEPA, Office of Water) - Method 300.1, (1997)

[166] SPERLING, M. V. 2005 **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental/Universidade Federal de Minas Gerais. 457 p.

[167] Amarante Júnior, Ozelito Possidônio de et al. **Métodos de extração e determinação do herbicida glifosato: breve revisão.** Química Nova [online]. 2002, v. 25, n. 3.

APÊNDICE