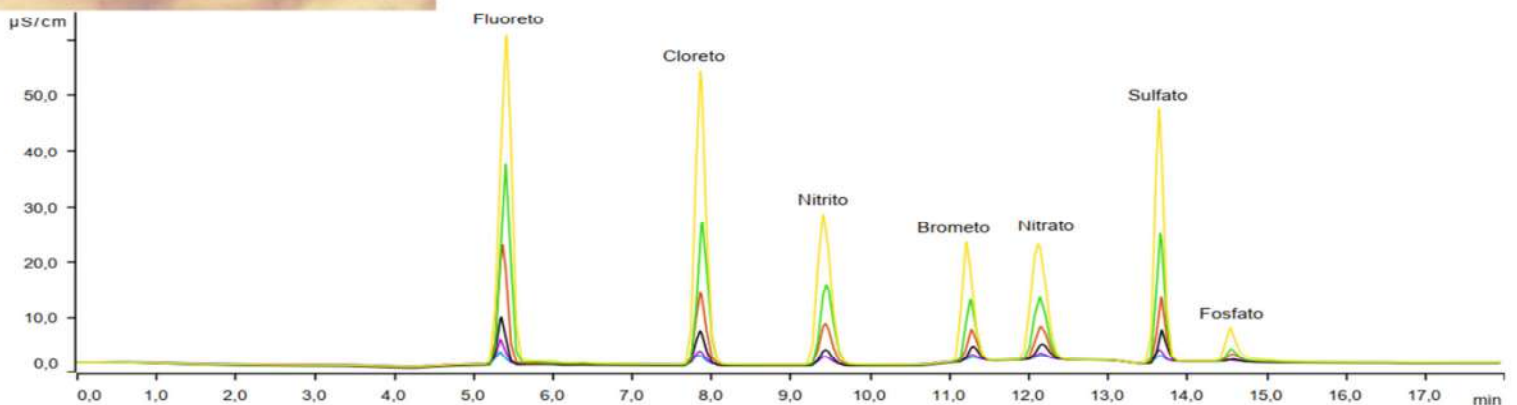




PRODUTO TÉCNICO

***BOLETIM TÉCNICO -
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
PHABYANNO RODRIGUES LIMA**





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

PRODUTO TÉCNICO

**BOLETIM TÉCNICO - 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
Phabyanno Rodrigues Lima

Marechal Deodoro

2022



**José Fábio Felix de Novais
Phabyanno Rodrigues Lima**

PRODUTO TÉCNICO

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

Produto técnico originado da dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Ambientais (Modalidade Mestrado Profissional), pelo primeiro autor.

Linha de pesquisa: Manejo e monitoramento ambiental.

INSTITUTO FEDERAL DE ALAGOAS

2022

N936b

Novais, José Fábio Felix de.

Boletim Técnico – 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, Phabyanno Rodrigues Lima. – 2022.

30 f. : il., col.

Inclui bibliografia e figuras

Produto Educacional – Boletim Técnico - Originado da Dissertação: Monitoramento de glifosato no Complexo Estuarino Lagunar Mundaú-Manguaba (CELMM) por cromatografia de íons com supressão química e detector de condutividade (Mestrado Profissional em Tecnologias Ambientais) – Instituto Federal de Alagoas, *Campus* Marechal Deodoro, Marechal Deodoro, 2022.

1. Problema ambientais. 2. Cromatografia de íons. 3. Glifosato. 4. Riachos. 5. Lagunas Mundaú-Manguaba I. Título. II. Lima, Phabyanno Rodrigues.

CDD: 363.7

Andreia Gomes de Azevedo
Bibliotecária – CRB-4/2164



SUMÁRIO EXECUTIVO

Tipo de Produto Técnico e Tecnológico: Material Didático.

Demanda: Riachos agrícolas que desaguam no CELMM.

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

Aplicabilidade: Internacional, considerando que o glifosato é utilizado em escala mundial e são produtos com largo espectro de ação, aplicável em diversos cultivos.

Inovação: Médio teor inovativo, por combinar conhecimentos pré-estabelecidos. **Inserção social:** O estudo do glifosato e íons de interesse de saúde pública fornece dados da qualidade água, e quando comparado com legislação vigente, fomenta informações para órgãos ambientais municipais e estaduais, favorecendo a comunidade circunvizinha a região do CELMM.



Sumário

1. INTRODUÇÃO	6
2. AGROTÓXICOS	9
2.1. GLIFOSATO	9
2.2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	10
2.3. CAPACIDADE DE CONTAMINAÇÃO	11
2.4. DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM ÁGUA	11
3. METODOLOGIA	12
3.1. PONTOS MONITORADOS	13
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
4.1. LINEARIDADE E CURVAS ANALÍTICAS	16
4.2. SELETIVIDADE	19
4.3. ENSAIOS DE RECUPERAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DA EXATIDÃO	20
4.4. APLICAÇÃO DO MÉTODO	21
5. CONCLUSÃO	25
6. REFERÊNCIAS	27

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 km²), Manguaba (42 km²) e por uma região extensa com rede de canais de acesso, dentre os quais existem ilhas e pequenos riachos^[1].

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, 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.

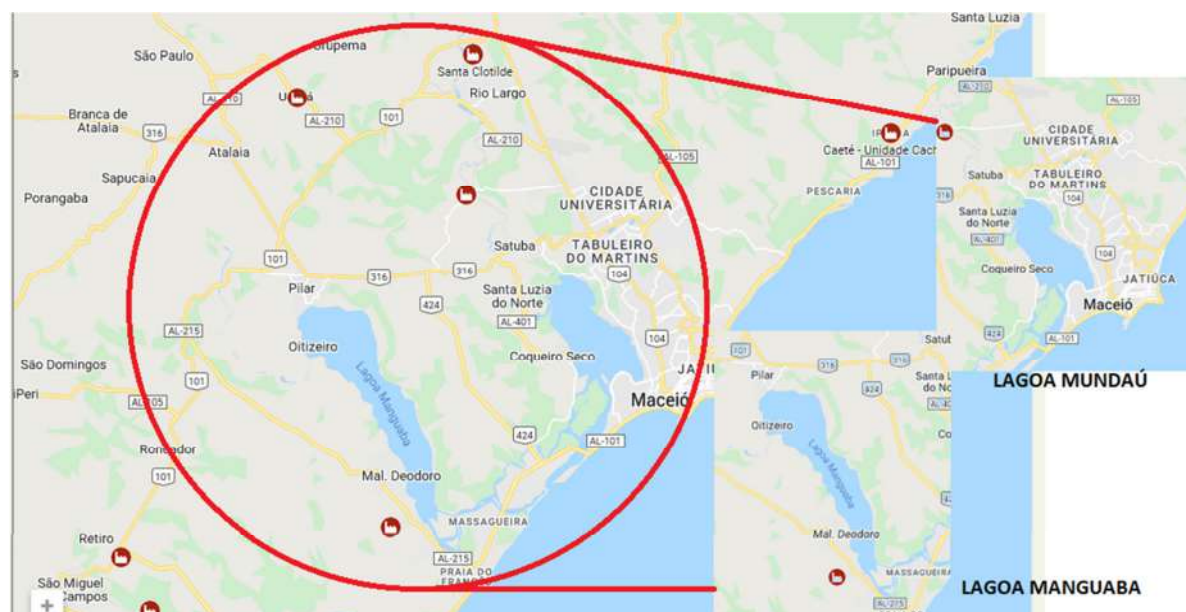


Figura 1. Agroindústrias localizadas no entorno do CELMM. Adaptação^[3].

Por essa razão, foram realizados estudos na região da bacia do CELMM com foco na determinação de glifosato, onde usualmente são comercializados quatro tipos de compostos a base de seu princípio ativo, 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, pêsego, rabanete, seringueira, soja, trigo e uva. Além disso ^[34], verifica-se que o glifosato (Figura 2a) é um dos herbicidas mais utilizado mundialmente, sendo citado também em vários periódicos publicados recentemente com alto fator de impacto e seletiva política editorial ^[9, 10].

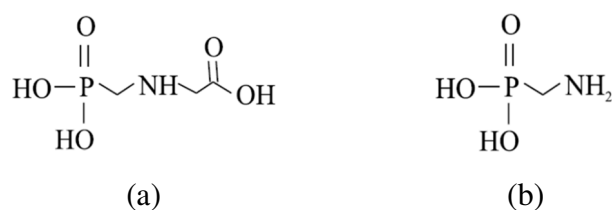


Figura 2. (a) Estruturas químicas do glifosato (b) Produto de degradação, ácido aminometilfosfônico (AMPA).

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, 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 e está diretamente relacionado ao consumo, cada vez mais expressivo de agrotóxicos, garantindo o aumento da produtividade. No entanto, o uso abundante de agrotóxicos pode ocasionar a contaminação dos sistemas hídricos superficiais e subterrâneos potencialmente utilizados para o consumo humano. Portanto a realização de uma pesquisa para determinação de agrotóxico, principalmente o mais usual no mercado mundial, o herbicida Glifosato, deve ter em sua utilidade social e Ambiental um dos componentes justificantes.

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 ^[8].

2. 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^[14].”

2.1. GLIFOSATO

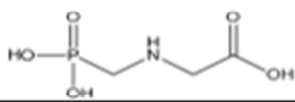
O glifosato (N-fosfometil glicina) foi originalmente sintetizado em 1964 como potencial quelante industrial. Posteriormente, em 1970, o Dr. E. Franz da Monsanto Company sintetizou novamente a molécula e descobriu sua capacidade herbicida, dando-lhe o nome de Roundup® e lançou-a no mercado dos Estados Unidos em 1974^[16]. 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 ^[17].

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 ^[18].

2.2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

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
Coefficiente 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: [2-19].

2.3. CAPACIDADE DE CONTAMINAÇÃO

A principal característica de um herbicida relacionada a sua capacidade de decontaminação de águas subterrâneas, de acordo com critérios elaborados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos ^[21] e pelo índice ^[22] 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 ^[20]. 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), ^[15]

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: ^[15]

2.4. DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM ÁGUA

O método analítico utilizado para determinação de glifosato foi por cromatografia iônica com supressão química e detector de condutividade que permite quantificar cátions e ânions.

O sistema eletroquímico usado no CI é o detector de condutividade ou detecção condutométrica, esquematizado na Figura 4.

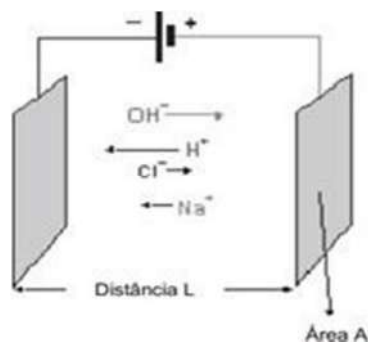


Figura 4. Construção de uma célula de condutividade. Adaptado [12].

A abaixo, modelo de componentes de um sistema de cromatografia iônica.

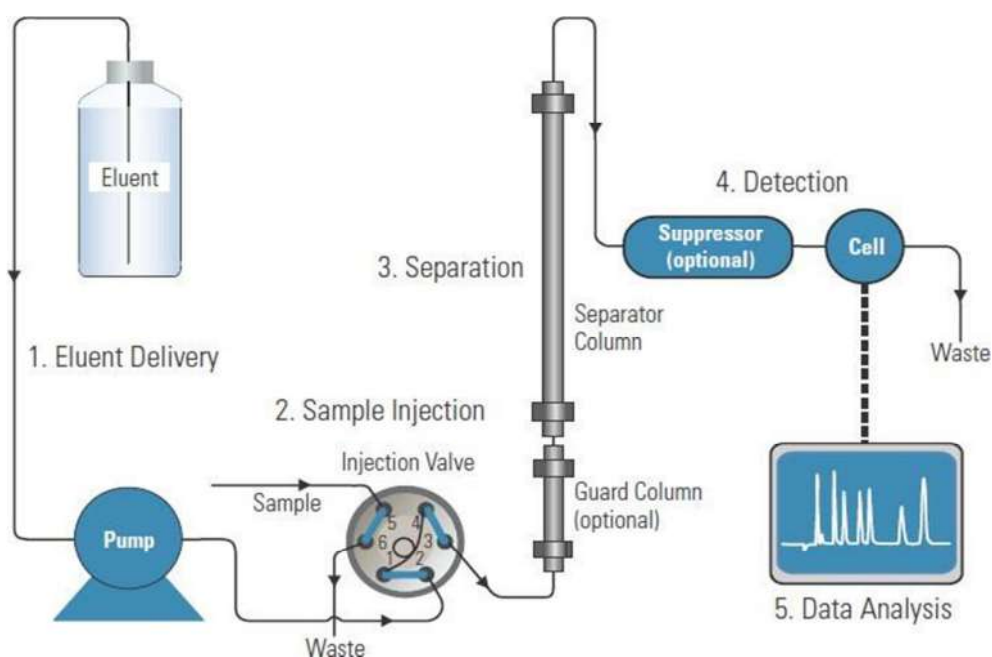


Figura 5. Sistema de cromatografia iônica. Fonte: [24].

3. METODOLOGIA

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.

3.1. PONTOS MONITORADOS

Foram analisadas águas superficiais em 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 6 - 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 3 e Figura 7), e denominado como RIACHOS AGRÍCOLAS.

Tabela 3 - 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: ^[11]

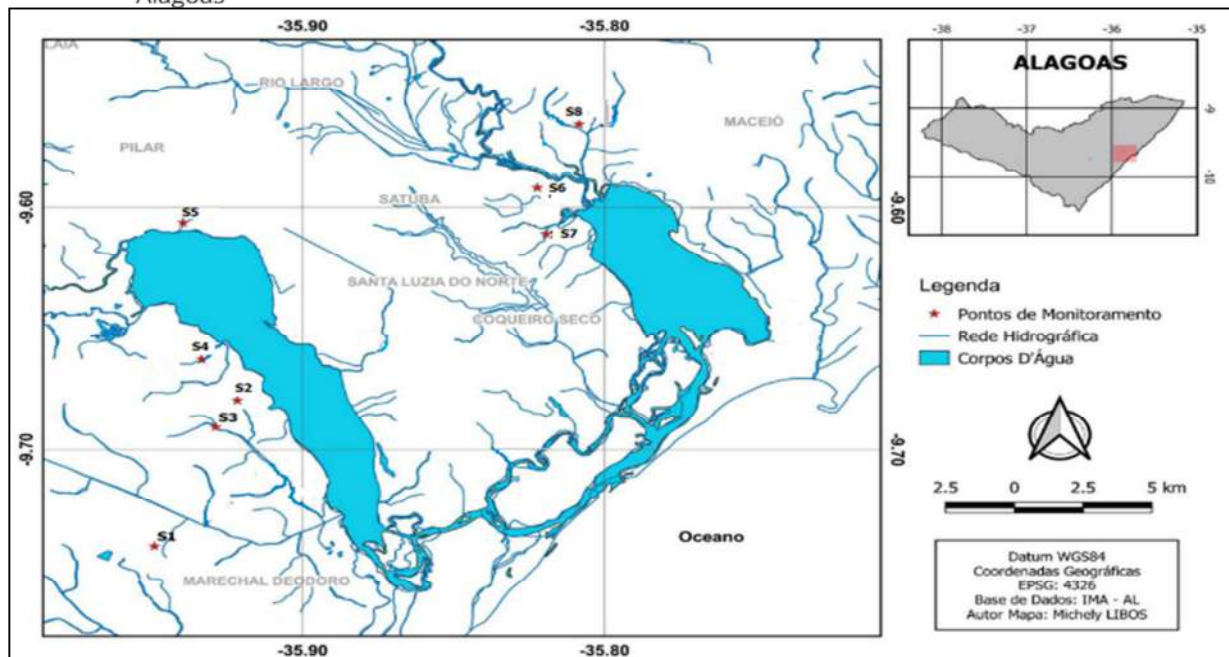


Figura 7 - Localização dos trechos monitorados dentro do Compartimento do CELMM
Fonte: Adaptado ^[11]

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 8) e posteriormente, formando uma porção suficiente para as análises laboratoriais.

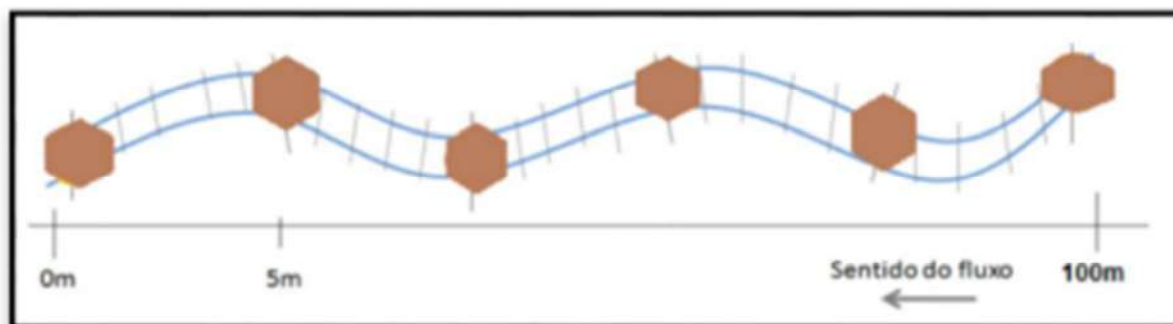


Figura 8 Desenho esquemático do transecto de amostragem de cada riacho
Fonte: ^[25]

4. 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. [26]. Para cátions, o método foi desenvolvido para aplicação do cromatógrafo 930 fabricação e validação pela Metrohm.

4.1. 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 [23].

Para avaliar a linearidade do método, foram preparadas seis curvas analíticas com diferentes concentrações para cada analito, (tabela 4).

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 4 demonstra que o método proposto apresenta 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 9, 10, 11 e 12.

Tabela 4 - 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-(fosfometil)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⁻¹Na₂CO₃ e 15,0 mmol/L Na₂CO₃. Supressor: supressão sequencial combinada com supressão química (MSM - Módulo Supressor Metrohm, 500 mmol L⁻¹ H₂SO₄) e supressão de CO₂ (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 de HNO₃ e 0,7 mmol/L de ácido dipicolínico. Supressor: supressão sequencial combinada com supressão química (MSM -

Módulo Supressor Metrohm, 500 mmol L⁻¹ H₂SO₄) e supressão de CO₂ (MCS). Fluxo de 0,8mL min⁻¹, volume de injeção de 320 µL e temperatura da coluna de 45 °C.

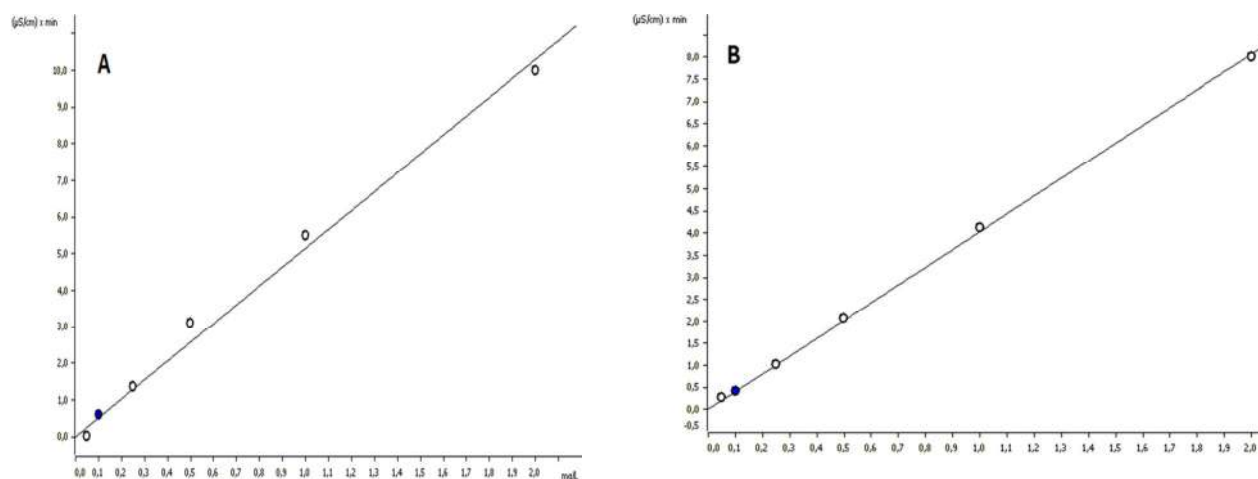


Figura 9 Curva analítica dos padrões fluoreto (A) e cloreto (B) com rastreabilidade

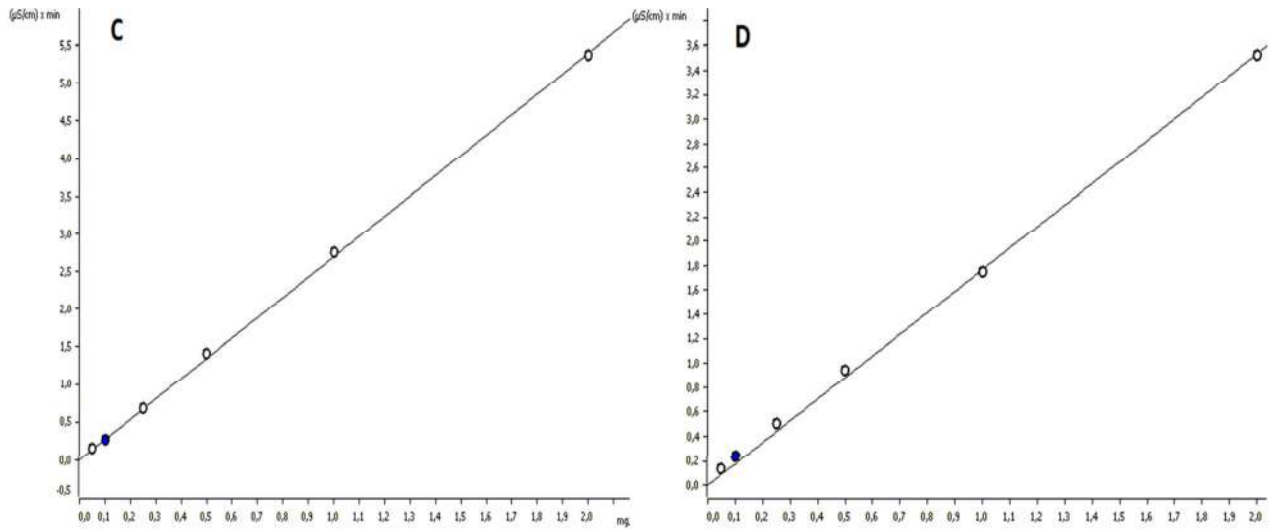


Figura 10 Curva analítica dos padrões Nitrito (C) e Brometo (D) com rastreabilidade

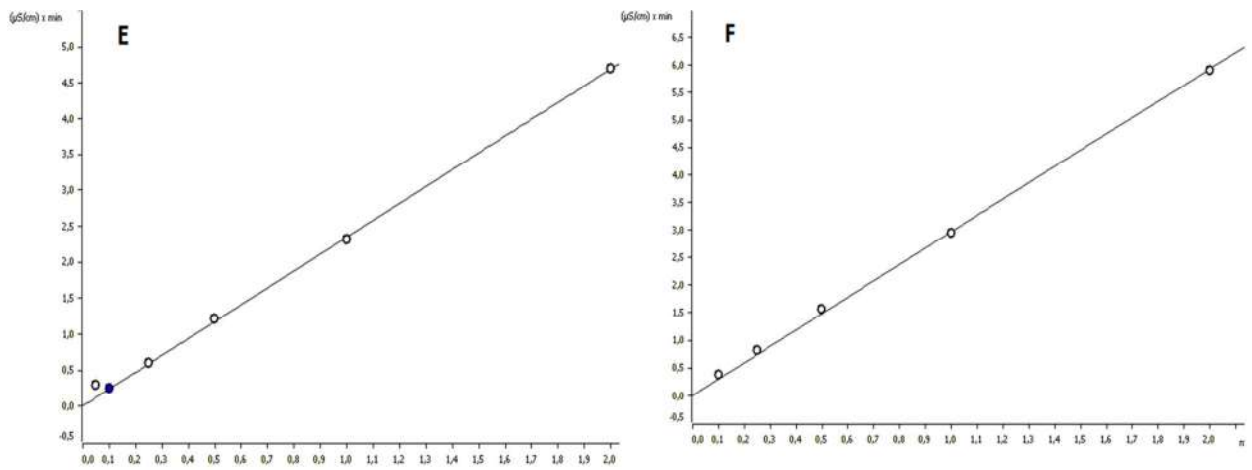


Figura 11 Curva analítica dos padrões Nitrato (E) e Sulfato (F) com rastreabilidade

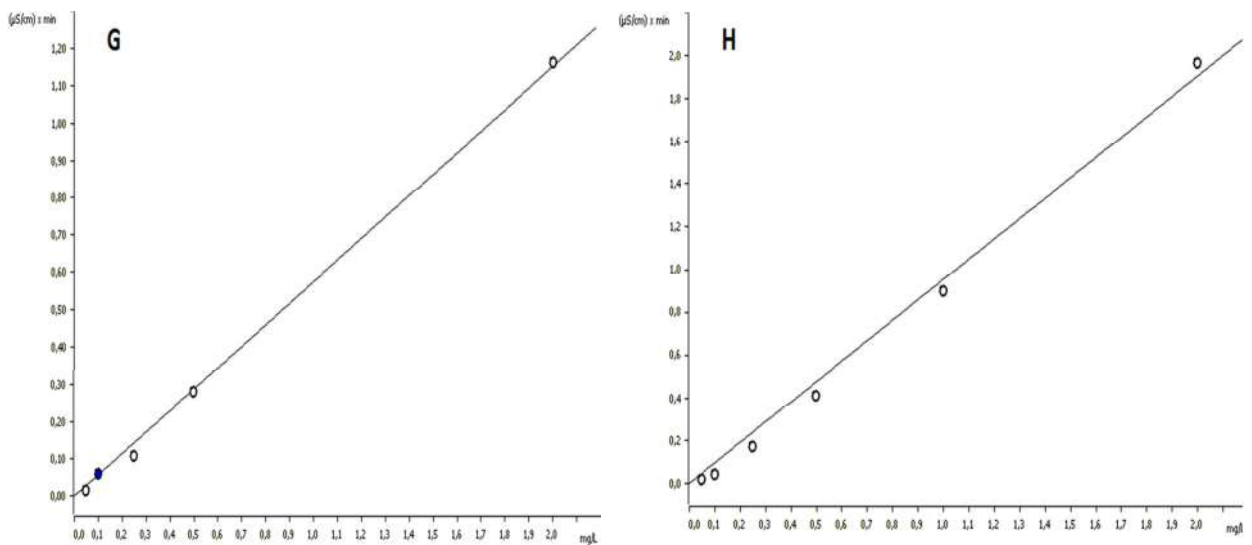


Figura 12 Curva analítica do padrão de Fosfato (G) e de Glifosato (H) com rastreabilidade

4.2. SELETIVIDADE

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 distintos, 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.

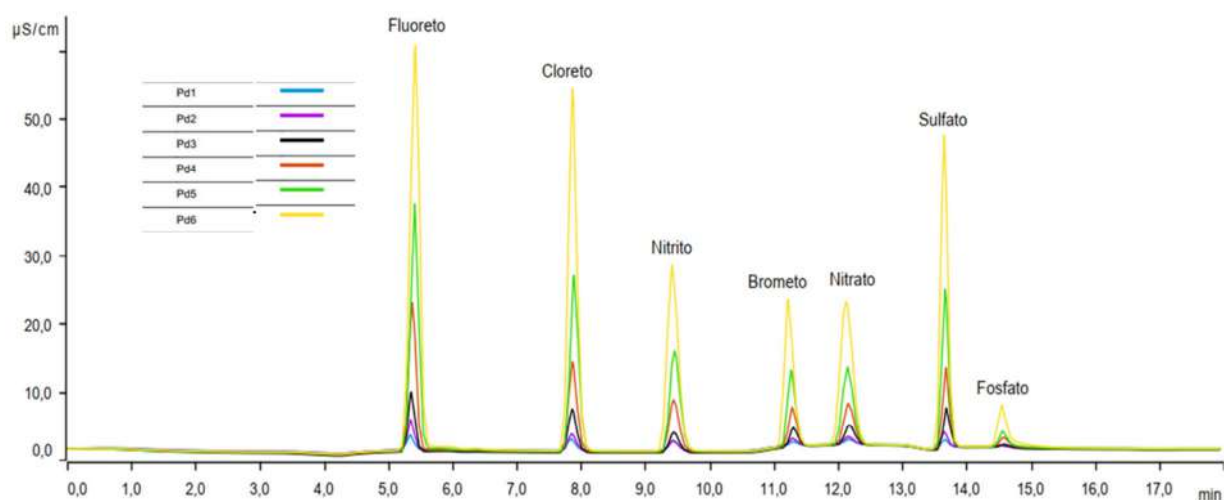


Figura 13 Cromatogramas de íons de padrões de multielementos (ânions: F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄⁻² e PO₄⁻³) com rastreabilidade

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 14.

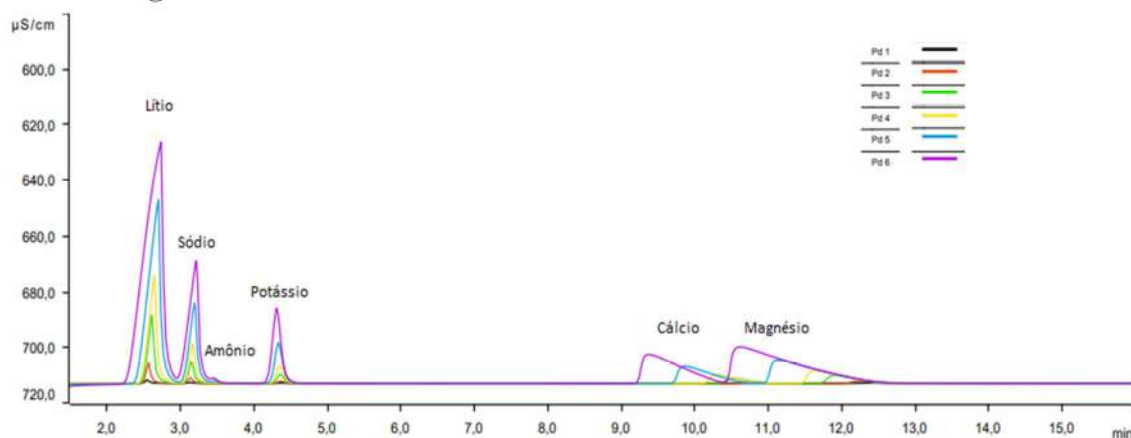


Figura 14 Cromatogramas de cátions de padrões de multielementos (Cátions: Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+}) com rastreabilidade.

Para a avaliação de glifosato, com objetivo de evitar co-eluição, foi criada 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 $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. Na figura 15 abaixo, verificamos a linearidade para o tempo de retenção do cromatograma dos padrões de glifosato.

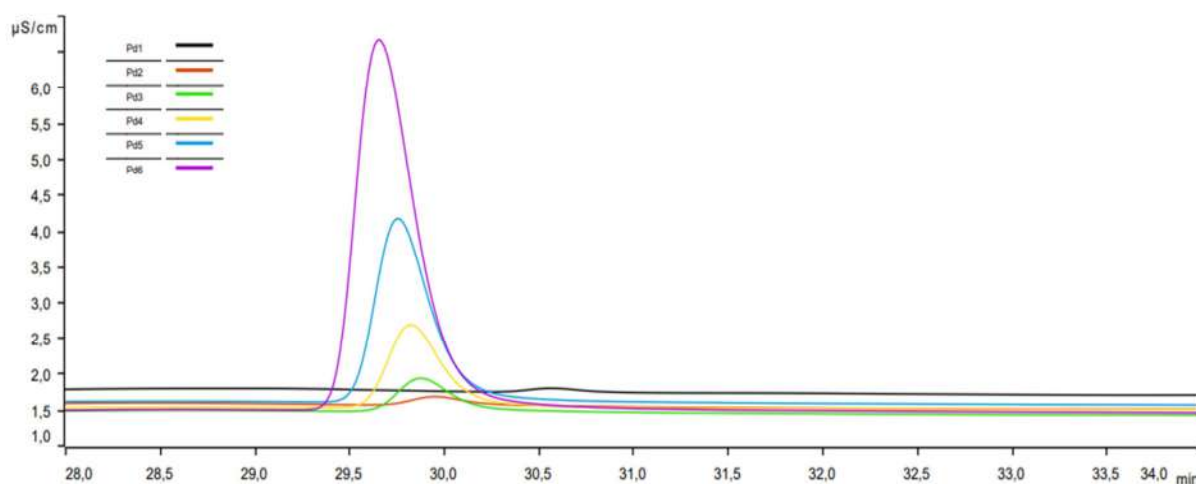


Figura 15 Cromatogramas de íons do padrão de Glifosato com rastreabilidade.

4.3. 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 da figura 16, podemos avaliar a injeção do padrão 4, versus 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.

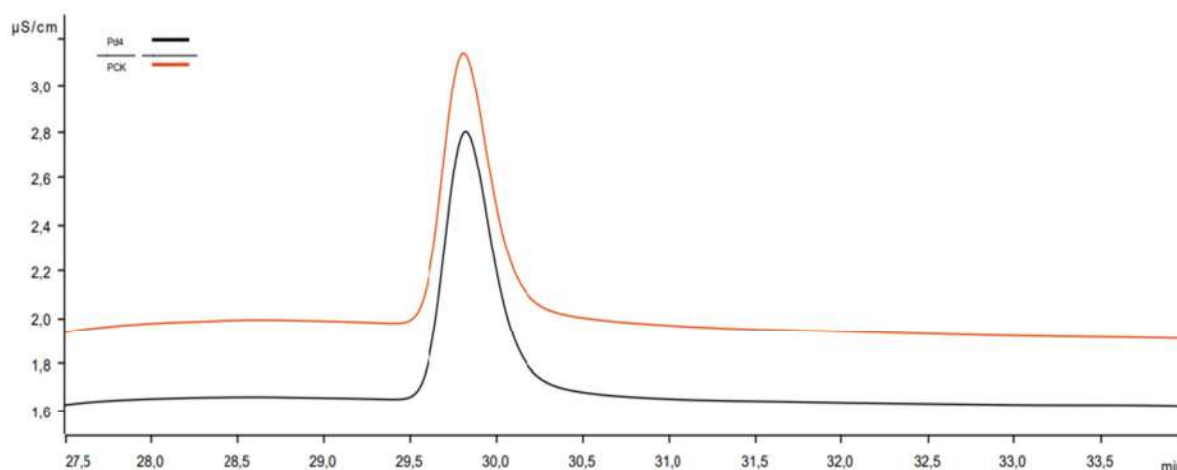


Figura 16 Cromatogramas de íons do padrão de Glifosato com rastreabilidade

4.4. 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 CO₂, 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 17. 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.

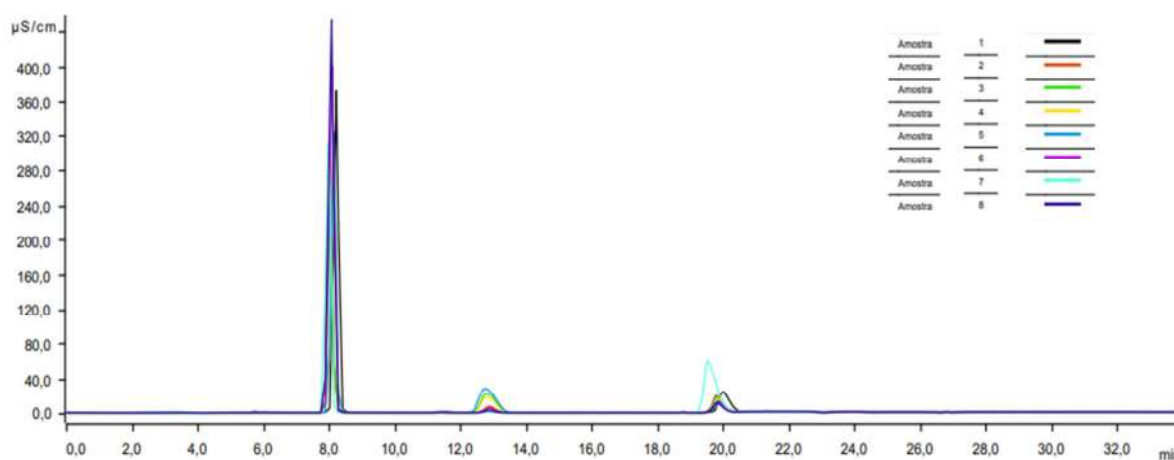


Figura 17 Cromatograma dos pontos S1 ao S8 para determinação do Glifosato sem fortificação

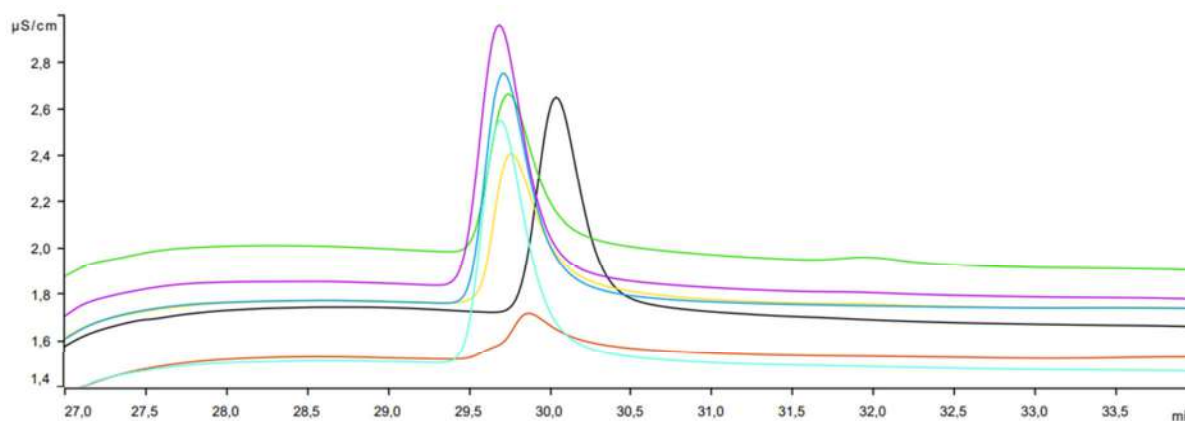


Figura 18 Cromatograma pontos S1 ao S8, ampliado na região do tempo de retenção do glifosato com fortificação

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 N° 357/05^[7], sendo normalmente relacionado à clorinidade (Cl⁻ ‰), quantidade de cloreto em gramas por quilo de água, através da equação: Salinidade [‰] = 0,030 + 1,805 x Cl⁻ ‰ / 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 ^[25]. Para a determinação da salinidade desta pesquisa em questão utilizou a conversão pela clorinidade, citada acima.

Na Tabela 5 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 5 - Parâmetros analisados e avaliados conforme a Resolução CONAMA N°357/05

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 (CO₂), 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 ^[26]. O padrão estabelecido pela resolução CONAMA N°357/2005 ^[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'água 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.

5. 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 $\mu\text{g L}^{-1}$. As recuperações do método estiveram entre 70 e 120%, e os valores de precisão obtidos ficaram dentro do limite aceitável ($\text{RSD} \leq 20\%$).

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^[27].

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 N° 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.



6. 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 - %20completo.pdf](http://www.ana.gov.br/bibliotecavirtual/arquivos/20061122145648_CELMM%20-%20completo.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] ScienceDirect – Journal & Books – Disponível em:
<<https://www.sciencedirect.com/search?qs=glyphosate>>. Acesso em 10 Mar. 2022.
- [9] J. Xu, et al. *Glyphosate contamination in grains and foods: An overview*. Food Control 106 (2019) 106710.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] EITH, C.; KOLB, M.; RUMI, A.; SEUBERT, A. Práticas em Cromatografia de Íons Metrohm Ltda. Suíça, 2006-2007, 160 p.
- [13] 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.
- [14] 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.

- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] IUPAC. Glyfosate. Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/373.htm>>.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.



[23] 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.

[24] DIONEX CORPORATION. Manual de produtos. Disponível em:

<<http://www.dionex.com/en-us/documents/lp-71572.html>> Acesso em: 18/06/2022.

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

[26] 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.