

EURIPEDES SILVA JUNIOR

ESTUDO DA MOBILIDADE DO GLIFOSATO UTILIZADO COMO CAPINA QUÍMICA
EM UM PROGRAMA DE RECUPERAÇÃO DE MATA CILIAR

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientador: Dr. Ademir dos Santos
Co-Orientadora: Dra. Sonia dos Santos

Araraquara
2010

FICHA CATALOGRÁFICA

S586e	Silva Junior, Euripedes Estudo da mobilidade do glifosato utilizado como capina química em um programa de recuperação de mata ciliar / Euripedes Silva Junior. – Araraquara : [s.n], 2010 117 f. : il. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Ademir do Santos Co-orientador: Sonia dos Santos 1. Química analítica. 2. Glifosato. 3. Mata ciliar. 4. AMPA. I. Título.
-------	---

CURRICULUM VITAE

1. DADOS PESSOAIS

Nome:	Euripedes Silva Junior
Data de nascimento:	21/01/1984
Sexo:	Masculino
Nacionalidade:	Brasileiro
Naturalidade:	Aparecida do Taboado - MS
Estado civil:	Solteiro
Filiação:	Euripedes Silva Cleide Maria Honorata Silva
e-mail:	es_junior84@hotmail.com
Carteira de identidade:	001217796
CPF:	005.010.711-99
Endereço residencial:	Rua Carlos Gomes, 1502 apt. 71, Centro – Araraquara-SP
Endereço profissional:	Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho”, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Química Analítica Rua Professor Francisco Degni. s/n Quitandinha – Araraquara CEP: 14800-900, SP - Brasil Telefone: (16) 3301 6600

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Licenciatura em Física (03/2004 – 12/2007)

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”, Ilha Solteira – SP.

3. COMUNICAÇÕES APRESENTADAS EM CONGRESSOS NACIONAIS

Gomes, V. M.; Gomes, H. M.; Santos dos, A.; Rocha, J. C.; Oliveira, L. C.; Pezza, V. F.; Junior, E. S. “Estudo da interação do crômio com a matéria orgânica do solo em área de descarte de resíduos de couro: redução do impacto ambiental.” Trabalho apresentado na forma de pôster durante a 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, no 31 de maio de 2010.

Gomes, V. M.; Santos, A.; Rocha, J. C.; Gomes, H. M.; Oliveira, L. C.; Junior, E. S.; Ferreira, N. N. Estudo da mobilidade de crômio em área de descarte indiscriminado de resíduos de couro: contaminação de solos e águas. Resumo para o 15º Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA), Salvador – BA, no dia 19/10/2009.

Gomes, V. M.; Santos, A.; Rocha, J. C.; Gomes, H. M.; Oliveira, L. C.; Junior, E. S.; Ferreira, N. N. Estudo da mobilidade de crômio em área de descarte indiscriminado de resíduos de couro: contaminação de solos e águas. Resumo para 17º Encontro da SBQ – Regional Interior Paulista Waldemar Saffioti BIOENERGIA 2009, Araraquara - SP, no dia 18/10/2009.

Gomes, V. M.; Gomes, H. M.; Santos, A.; Oliveira, L. C.; Junior, E. S.; Pezza, V.; Ferreira, N. N. A eficácia da associação de radiação ultravioleta e H₂O₂ na digestão a frio de amostras de água contendo substâncias húmicas e íons volatilizáveis. Trabalho apresentado no 8º Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas (EBSH). Pelotas – RS, no dia 29/10/2009.

Gomes, V. M.; Gomes, H. M.; Santos, A.; Oliveira, L. C.; Junior, E. S.; Pezza, V. A. Estudo da mobilidade de crômio em área de descarte indiscriminado de resíduos de

couro: contaminação de matrizes ambientais. Trabalho apresentado no 8º Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas (EBSH). Pelotas – RS, no dia 29/10/2009.

4. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Escola Estadual Urubupungá - Ilha Solteira-SP.

2008 – Enquadramento Funcional: Estagiário, Regime: Parcial.

5. ÁREAS DE ATUAÇÃO

Química Ambiental

Química Analítica

6. IDIOMAS

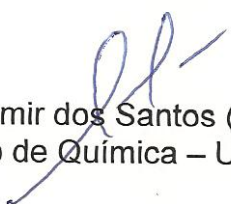
- **Inglês** - Compreende razoavelmente; Fala razoavelmente; Lê pouco; Escreve pouco.

EURIPEDES SILVA JUNIOR

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção do
título de Mestre em Química.

Araraquara, 03 de dezembro de 2010.

BANCA EXAMINADORA



Dr. Ademir dos Santos (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Francismário Ferreira dos Santos
Universidade Federal de Goiás – UFG, Jataí



Profª Drª Luciana Camargo de Oliveira
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Sorocaba

Aos meus pais, Cleide e Euripedes, pela vida, educação, amor e amizade. A minha irmã, Pollyanna, pela amizade, força e sabedoria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS pela proteção e pela maravilhosa vida que tenho.

Ao Dr. Ademir dos Santos e ao Prof. Dr. Julio Cesar Rocha pelo acolhimento e oportunidade ÚNICA de realização de sonho, pelo conhecimento, pela disciplina e sem dúvida pela orientação prestada tanto na vida profissional como na vida pessoal.

À Dra. Sônia dos Santos, em aceitar a co-orientação e de perder o seu tempo lendo meus trabalhos, que na maioria das vezes estavam atrasados, mas mesmo assim me acolhia sem hesitar.

Ao Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro pela amizade e ensinamentos, que despertou em mim o interesse pela química.

À Marió e a Fernanda pela ajuda nas análises cromatográficas.

Ao Ricardo e ao Robson pela ajuda no laboratório nos momentos mais difíceis.

Aos amigos da faculdade Vinicius, Luciana, Wander, André, Natália, Vanessa, Ednaldo, Douglas, Tarik, Alex, Jorge, Juliano, Guilherme, pela ajuda nos trabalhos e relatórios, pela amizade e pelos momentos engraçados e desesperados ocorridos durante o mestrado.

Aos meus amigos de república Juka, Lucas, Fernando e Charles por partilhar vários momentos, ora divertidos ora conturbados, mas sem dúvidas inesquecíveis.

À galera do “jambalaia” pela vizinhança divertida

Aos meus mais que amigos Breno, Tiago, Alex, Bruno, Cleiton, Maira “doutora”, Marcílio, João Paulo “eterno Bob”, Chicão, Fábio, Fabiana (Bia), pelos inúmeros momentos de felicidade que têm me proporcionado.

Ao Renato e todos representantes da Secretaria de Meio Ambiente do Estado de São Paulo, pela confiança depositada no nosso trabalho e pela atenção prestada.

Aos professores do Instituto de Química pelo conhecimento construído nas disciplinas.

À Crístina e Marquinhos pela ajuda com as análises de solos.

Aos funcionários da biblioteca e da seção de pós-graduação pela cordialidade e serviço prestado.

VALEU GALERA, MUITO OBRIGADO !!!

“A cada dia que vivo, mais me convenço de que o desperdício da vida está no amor que não damos, nas forças que não usamos, na prudência egoísta que nada arrisca, e que, esquivando-se do sofrimento, perdemos também a felicidade.

*A dor é inevitável.
O sofrimento é opcional...”*

(Carlos Drummond de Andrade)

RESUMO

A prática da utilização de pesticidas para controle ou eliminação de pragas é uma atividade de grande ocorrência e um dos fatores de elevado potencial de contaminação de ambientes naturais. Os herbicidas, um tipo particular de pesticidas, são utilizados principalmente em práticas agrônômicas como por exemplo, a capina química, a fim de eliminar e ou controlar certas espécies de plantas as quais prejudicam o desenvolvimento e cultivo de culturas. A capina química é um método rápido, economicamente viável e ideal para ser utilizado em locais de relevo acidentado, onde a supressão mecânica ou manual é dificultada. Atualmente, o glifosato é o herbicida mais empregado mundialmente, para o controle e eliminação de plantas daninhas. Quando metabolizado por microrganismos origina, por uma de suas rotas de degradação o ácido aminometilfosfônico (AMPA), metabólito mais persistente no ambiente e em alguns animais do que o glifosato, entretanto, apresenta toxicidade aguda ($LD_{50} = 8.300 \text{ kg mg}^{-1}$) mais baixa do que o glifosato ($LD_{50} = 4.230 \text{ kg mg}^{-1}$). O presente trabalho teve como objetivo avaliar o comportamento de glifosato no ambiente mediante estudo de mobilidade após utilização do glifosato como capina química em um Programa de Recuperação de Mata Ciliar (PRMC). Para isso, concentrações de glifosato e AMPA foram determinadas, bem como parâmetros físico químicos que poderiam influenciar a mobilidade dos mesmos, nas matrizes de solo, sedimento e água superficial. O PRMC é composto de vários projetos de caráter ambiental e tem como objetivo recuperar a maior área possível de mata ciliar no Estado de São Paulo. Este trabalho foi realizado no município de Paraibuna – SP na microbacia do Ribeirão Fartura sendo utilizado como estudo preliminar a fim de garantir a utilização ambientalmente segura de glifosato. O estudo verificou que as características físico-químicas do solo investigado influenciam a disponibilidade do herbicida no ambiente. Durante todo período de estudo não foram verificados resíduos de glifosato em nenhuma amostra analisada nas condições experimentais empregadas, ($LQ = 30,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e $LD = 9,93 \mu\text{g L}^{-1}$). A degradação do glifosato, porém, foi claramente observada uma vez que o metabólito AMPA foi detectado em algumas amostras de águas superficiais e sedimentos, em períodos a partir de 88 dias após a primeira aplicação deixando de ser detectado 122 dias após a primeira aplicação de glifosato, sendo que nos sedimentos a incidência deste composto foi mais significativa do que em águas superficiais. As características do solo da região apontam para não mobilidade do glifosato e AMPA, pois os principais parâmetros (pH, fósforo, fração mineral, Fe, Al) determinados que influenciariam sua mobilidade no solo não foram tão expressivos a fim de promover a dessorção destes compostos. Os parâmetros físico-químicos analisados nas amostras de águas superficiais mostraram que ao final da capina química não houve contaminação do ambiente e ao detectar AMPA nas amostras de águas superficiais e de sedimentos, os valores foram inferiores aos limites estabelecidos pelos órgãos de proteção ambiental, que no Brasil é de $65 \mu\text{g L}^{-1}$ para corpos d' água de classe 1.

Palavras-chave: Glifosato. AMPA. Mata ciliar.

ABSTRACT

The use of pesticides for controlling or pests elimination is a very common practice and one factor of high potential for contamination of natural environments. Herbicides are a particular type of pesticides that are used mainly in agronomic practices in order to eliminate or control certain plant species which affect the development and cultivation of crops. The chemical weeding control is a method in which an herbicide is used in areas of rugged terrain that makes difficult the elimination of weed by mechanical or manual procedure. Currently, the Glyphosate, N-(phosphonomethyl) glycine, is the herbicide most used worldwide to control and eliminate weeds. When metabolized by microorganisms leads by one of its routes degradation aminomethylphosphonic acid (AMPA), a metabolite more persistent in the environment and in some animals than glyphosate, however, acute toxicity ($LD_{50} = 8.300 \text{ kg mg}^{-1}$) lower than glyphosate ($LD_{50} = 4.230 \text{ kg mg}^{-1}$). This work intends to evaluate the performance of glyphosate on the environment through the study of mobility after use of chemical weed control in glyphosate as a Recovery Program Riparian Forest (PRMC). For this purpose, concentrations of glyphosate and AMPA were determined, as well as physical and chemical parameters that could influence the mobility of these volumes in arrays of soil, sediment and surface water. The PRMC program is composed of several environmental projects that aim to recover the largest possible area of riparian vegetation at São Paulo state. This work was conducted at Paraibuna city - SP in the Ribeirão Fartura catchment as a preliminary study to ensure the environmentally safe use of glyphosate. This work concluded that the physico-chemical properties of soil influence in the availability of the herbicide and its metabolite in the environment. During all the monitoring period, no residues of glyphosate were detected in any sample in our experimental conditions, ($LQ = 30.1 \mu\text{g L}^{-1}$ and $LD = 9.93 \mu\text{g L}^{-1}$). The degradation of glyphosate, however, was clearly observed since the metabolite AMPA was detected in some samples of surface water and sediments in periods from 88 days after the first application no longer detected 122 days after the first application of glyphosate, while the incidence in sediments of this compound was higher than in surface waters. Soil characteristics in the region are not for mobility of glyphosate and AMPA because main parameters (pH, phosphorus, soil minerals, Fe, Al) determined that influence its mobility in soil were not so expressive in order to promote the desorption of these compounds. The physico-chemical parameters analyzed in surface water samples showed that at the end of chemical weed control there was no contamination of the environment and to detect AMPA in samples of surface water and sediments, the values were below the limits set by environmental protection agencies, which in Brazil is 65 mg L^{-1} for water bodies of a class 1.

Keywords: Glyphosate. AMPA. Riparian vegetation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Representação processo bioquímico da atuação do glifosato no metabolismo das plantas	31
Figura 2	- Fórmula estrutural do glifosato	34
Figura 3	- Dissociação do glifosato e os valores das constantes de ionização	35
Figura 4	- Possibilidades de movimentação para pesticidas no ambiente	36
Figura 5	- Vias de metabolização do glifosato	38
Figura 6	- Esquema dos mecanismos envolvidos na adsorção do glifosato no solo	41
Figura 7	- Esquema dos principais componentes de um sistema HPLC	51
Figura 8	- Localização do município de Paraibuna – SP	56
Figura 9	- Fotografia panorâmica das áreas onde foi desenvolvido o projeto	57
Figura 10	- Local de coleta do ponto M3 (Área 1)	58
Figura 11	- Local de coleta do ponto J3 (Área 1)	58
Figura 12	- Vista do relevo da região (Área 2)	58
Figura 13	- Aplicação do herbicida sob condições apropriadas de segurança	59
Figura 14	- Área de relevo acidentado (Área 1)	60
Figura 15	- Áreas de aplicação do herbicida, pontos de coleta e áreas de recuperação de mata ciliar da Área 1	61
Figura 16	- Áreas de aplicação do herbicida, pontos de coleta e áreas de recuperação de mata ciliar da Área 2	62

Figura 17	- Coleta de amostra de solo no ponto J2 (Área 1)	64
Figura 18	- Coleta de amostra de sedimento no ponto J2 (Área 1)	65
Figura 19	- Coleta de amostra de água superficial no ponto J2 (Área 1)	66
Figura 20	- Fluxograma do tratamento das amostras de solos para determinação de glifosato e de AMPA	75
Figura 21	- Gráfico de caracterização química dos solos	80
Figura 22	- Gráfico do ensaio granulométrico das amostras de solos	82
Figura 23	- Gráfico da concentração de carbono orgânico total em águas superficiais	86
Figura 24	- Gráfico da concentração de carbono orgânico dissolvido em águas superficiais	87
Figura 25	- Gráfico da concentração de nitrato nas amostras de águas superficiais	88
Figura 26	- Gráfico da concentração de fósforo total em sedimentos da Área 1	91
Figura 27	- Gráfico da concentração de fósforo total em sedimentos da Área 2	92
Figura 28	- Sinais de necrose nas plantas daninhas após 1 semana de aplicação do glifosato	99
Figura 29	- Área tratada com glifosato: clorose foliar seguida de necrose	99
Figura 30	- Espécie nativa introduzida após realização de capina química com glifosato	100
Figura 31	- Espécie nativa introduzida após realização de capina química com glifosato	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Relação do consumo de agrotóxico no Brasil entre 2008 e 2009	22
Tabela 2	- Classificação agronômica dos teores de fósforo presentes nos solos	78
Tabela 3	- Classificação textural e balanço de massa das amostras de solos	83
Tabela 4	- Identificação da presença do metabólito AMPA nas amostras de águas superficiais	90
Tabela 5	- Identificação da presença do metabólito AMPA nas amostras de sedimentos	94

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	- Dimensões da largura mínima da faixa de mata ciliar e a largura dos mananciais.	26
Quadro 2	- Espécies resistentes ao glifosato no Brasil	33
Quadro 3	- Constantes físico químicas do glifosato	34
Quadro 4	- Representação das 10 campanhas de coletas realizadas entre março e dezembro de 2009	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AMPA	ácido aminometilfosfônico
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APP	Área de Proteção Permanente
CG	cromatografia gasosa
CLAE	cromatografia líquida de alta eficiência
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
COT	carbono orgânico total
COD	carbono orgânico dissolvido
CTC	capacidade de troca catiônica
d	Dias
DDT	dicloro-difenil-tricloroetano
EPA	Environmental Protection Agency
EPSPs	5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sintase
GEF	Global Environment Facility
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
ICP OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IDA	ingestão diária aceitável
J	jusante
LD ₅₀	dose letal mediana
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
PRMC	Projeto de Recuperação de Matas Ciliares
PND	Plano Nacional de Desenvolvimento
POEA	Polioxietilenamina
PPA	Potencial de Periculosidade ao Ambiente
LQ	limite de quantificação
LD	limite de detecção
M	montante
RMN	Ressonância magnética nuclear
SMA	Secretaria do Meio Ambiente
TT	Triângulo Textural
UV- Vis	Ultravioleta visível
UTM	Universal Transverso de Mercator
USP	Universidade de São Paulo
WHO	World Health Organization

LISTA DE SÍMBOLOS

Hz	Hertz
MM	Massa molar
ρ	Densidade
pK	constante de ionização
Fe	Ferro
F	Flúor
Cl	cloro
NH ₄ OH	Hidróxido de amônio
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
KH ₂ PO ₄	Dihidrogenofosfato de potássio
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorídrico
C ₆ H ₈ O ₆	Ácido ascórbico
K(SbO)C ₄ H ₄ O ₆	Tartarato de antimônio e potássio
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	Molibdato amônio
HNO ₃	Ácido nítrico
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
$\mu\text{g L}^{-1}$	Microgramas por litro
mg L^{-1}	Miligramas por litro
$\mu\text{g kg}^{-1}$	Microgramas por kilograma
$\text{mmol}_c \text{ dm}^{-3}$	Milimol de carga por decímetro cúbico
mL min	Mililitros por minuto
mL	mililitros
cm	centímetros
nm	nanômetros
Al	alumínio
K _{ow}	coeficiente de partição
t(1/2)	Tempo de meia vida
ppm	Partes por milhão

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 MATA CILIAR	25
2.1 O projeto de recuperação de matas ciliares	27
3 O GLIFOSATO – BREVE HISTÓRICO	29
3.1 Características agronômicas do glifosato	30
3.2 Propriedades físico-químicas do glifosato	33
3.3 Comportamento do glifosato no ambiente	36
3.4 Mecanismos de degradação do glifosato	37
3.5 Adsorção	39
3.6 Adsorção química	40
3.7 Adsorção física	41
3.8 Absorção	42
3.9 Adsorção do glifosato e AMPA nos solos	43
3.10 Toxicidade e legislação	45
3.11 Métodos de determinação de glifosato e AMPA	48
3.11.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência	49
4 OBJETIVOS	54
4.1 Objetivo geral	54
4.2 Objetivos específicos	54
5 EXPERIMENTAL	55
5.1 Local de estudo	55
5.2 Metodologia de Amostragem	57
5.2.1 Amostragem de solos	63
5.2.2 Amostragem de sedimentos	64
5.2.3 Amostragem de águas superficiais	65
5.3 Materiais e métodos	67
5.4 Determinações dos parâmetros físico-químicos	68
5.4.1 Águas superficiais	68
5.4.1.1 Determinações de fósforo total e fósforo dissolvido	69
5.4.1.2 Determinação de nitrato	69
5.4.1.3 Determinações de carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD)	70
5.4.1.4 Temperatura, pH, condutividade e oxigênio dissolvido	70
5.4.1.5 Determinações de glifosato e AMPA	70
5.4.2 Solos	72
5.4.2.1 Determinação de fósforo disponível	72
5.4.2.2 Ensaio granulométrico	72
5.4.2.3 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)	73
5.4.2.4 Determinação do pH	74
5.4.2.5 Determinações de ferro e alumínio	74
5.4.2.6 Determinações de glifosato e AMPA	74
5.4.3 Sedimentos	76
5.4.3.1 Determinação de fósforo total	76
5.4.3.2 Determinações de glifosato e AMPA	77
6 RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
6.1 Solos	78
6.1.1 Fósforo disponível	78

6.1.2 Capacidade de troca catiônica, ferro, alumínio e pH	79
6.1.3 Análise granulométrica	82
6.1.4 Glifosato e AMPA	84
6.2 Águas superficiais	84
6.2.1 Temperatura, pH, condutividade e oxigênio dissolvido	85
6.2.2 Fósforo total e fósforo dissolvido	85
6.2.3 Carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD)	86
6.2.4 Nitrato	88
6.2.5 Glifosato e AMPA	89
6.3 Sedimentos	91
6.3.1 Fósforo total	91
6.3.2 Glifosato e AMPA	93
7 CONCLUSÕES	96
REFERÊNCIAS	102
APÊNDICE	

1 INTRODUÇÃO

O período pós Segunda Guerra Mundial foi uma época de intensa atividade industrial refletindo em todos os setores da economia, com destaque para a indústria das substâncias organo-sintéticas que desenvolveram-se em ritmo acelerado. No início da Segunda Guerra a utilização destas substâncias se limitava ao uso de compostos de arsênio, piretrum, nicotina, enxofre e rotenonas. Após 1945, com o crescimento da população devido ao término da guerra, tem-se a necessidade de aumentar também a produção agropecuária. Data desta época, a introdução de um novo conceito no controle de pragas usando compostos químicos sintéticos, os pesticidas (SPADOTTO, 2010; CONCENIÇÃO, 2000).

De acordo com Waxman (1998), pesticidas são substâncias de natureza natural ou sintética capazes de bloquearem um processo metabólico vital dos organismos os quais são tóxicos.

O entomologista Dr. Paul Muller descobre em 1948 as propriedades inseticidas do DDT (dicloro-difenil-tricloroetano) sendo contemplado com o Prêmio Nobel de Medicina, devido à intensa utilização de tal composto no combate de insetos causadores de malária e febre amarela (WORLD..., 1979).

Após essa data muitos outros agrotóxicos sintéticos passaram a ser descobertos e intensamente utilizados tais como: dieldrin, aldrin, hexaclorocicloexanos e hexaclorobenzeno (BAIRD, 2002).

O inseticida DDT foi registrado apenas em 1961, um ano depois, Rachel Carson publica o livro “Silent Spring” – Primavera Silenciosa no qual abordava e questionava os problemas inerentes à utilização de tais compostos, temas como bioacumulação e toxicidade crônica foram abordados exigindo, uma nova postura com relação ao uso de compostos organoclorados (CARSON, 1962). Em pouco tempo a obra de Carson tornou-se mais do que um “best seller” nos Estados Unidos, sendo também um dos principais alicerces para o pensamento ambientalista naquele país e no mundo. Com isso, diminuiu-se a aplicação de tais compostos nos Estados Unidos substituindo-os por organofosforados e carbamatos e em 1972 a “Environmental Protection Agency” – EPA (Agência de Proteção Ambiental) suspendeu o uso de DDT em todas as fontes de alimentos naquele país.

No setor agrícola, a mecanização da lavoura e a descoberta de produtos químicos sintéticos capazes de aumentar a produtividade, estimularam a expansão

da agricultura mundial entre as décadas de 60 e 70. Logo, o padrão estabelecido nesse período pós-guerra fez com que a base tecnológica agrícola estivesse assentada no desenvolvimento de pesticidas (SPADOTTO, 2010).

Um dos mais importantes desenvolvimentos agronômicos deste século, a chamada “revolução verde” ocorrida na década de 70, foi responsável por um extraordinário aumento na produção de cereais em diversos países, principalmente na Ásia, onde reduziu drasticamente os problemas da fome, com destaque para Índia, Paquistão e, posteriormente a China. Tal revolução baseava-se no cultivo de monoculturas, intensa utilização de maquinarias, fertilizantes e agrotóxicos. O impacto social que essa nova tecnologia obteve devido ao aumento na produção de alimentos em países em desenvolvimento, foi de tal ordem que resultou em reconhecimento mundial, concretizado pela concessão do Premio Nobel da Paz de 1970 a Norman E. Bourlag, tido como “pai” da revolução verde (BROWN, 1970).

Anos mais tarde tal modelo de produção agrícola passou a ser questionado com relação à sustentabilidade devido à utilização de insumos de alto custo e com alto potencial de poluição ambiental (AGRA, SANTOS, 2010).

No Brasil, com a explosão no setor agrícola causada pela Revolução Verde, o progresso da agricultura foi acelerado por meio de vários estímulos econômico. Em 1975 mediante a implantação do PND, Plano Nacional de Desenvolvimento, a utilização de agrotóxicos foi estimulada por financiamentos agrícolas sendo que uma parcela do valor deste financiamento era obrigatoriamente destinada a compra de agrotóxicos. Dessa forma, a abertura do comércio internacional para a comercialização destes produtos disseminaram também seu uso (SILVA et al., 2004).

Há uma grande controvérsia a respeito da denominação empregada para os compostos químicos sintéticos utilizados no campo, com por exemplo, as designações: agroquímicos, defensivos agrícolas, agrotóxicos, pesticidas, biocidas, etc. Contudo, a legislação brasileira perante a Lei 7.802/1989 e os decretos 98.816/1990 e 4.074/2002, definiram e incorporaram o termo agrotóxicos para as distintas categorias: pesticidas, praguicidas, herbicidas, inseticidas, fungicidas, entre outros (SPADOTTO, 2010).

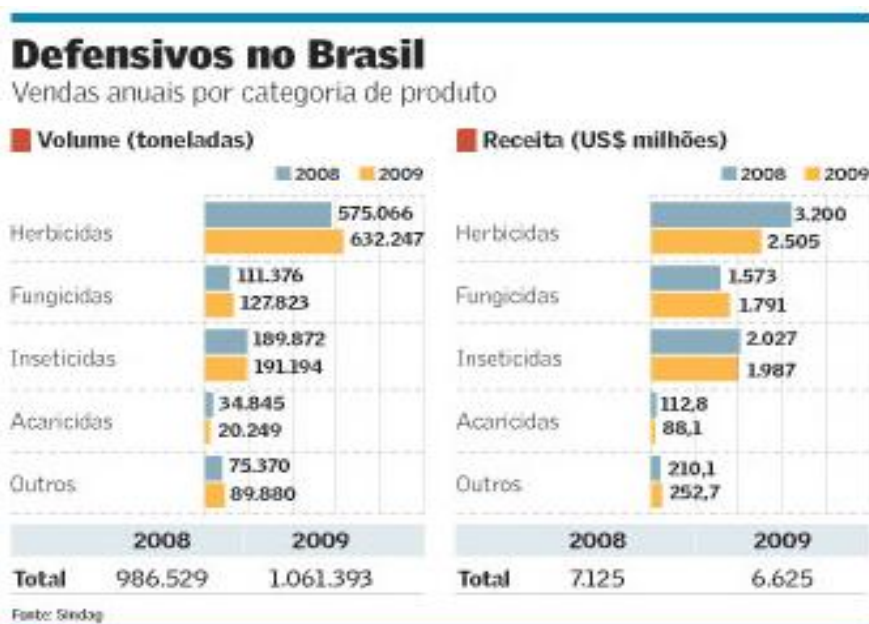
Nos países em que grande parte da economia está vinculada ao setor agrícola, sem dúvida a utilização de agrotóxicos é muito alta. O Brasil é um país de imensa área territorial apresentando portanto, uma das maiores áreas agricultáveis

do mundo. Atualmente é um dos maiores consumidores de agrotóxicos sendo que a parcela referente aos herbicidas ocupa aproximadamente metade da porção total comercializada (ARAÚJO, 2002).

Das 15.000 formulações referente aos 400 tipos diferentes de agrotóxicos existentes, cerca de aproximadamente 8.000 são licenciados no Brasil tornando o nosso país, um dos cinco maiores consumidores mundiais destes compostos (FUNDAÇÃO..., 1997).

Ao longo dos anos a economia do Brasil constituiu uma base vinculada à agricultura, sendo que o agronegócio representa hoje 33% do Produto Interno Bruto (PIB) nacional (MARTINS JÚNIOR, 2005). Segundo IBGE, o agronegócio brasileiro mercantilizou em 2009 1 milhão de toneladas de agrotóxicos tornando-se dessa forma, o maior consumidor mundial, conforme mostra a Tabela 1.

Tabela 1 - Relação do consumo de agrotóxico no Brasil entre 2008 e 2009.



Fonte: INÁCIO, A. Uso de defensivos bate recorde no país. **Jornal Valor Econômico**, São Paulo, 6 de maio 2010. Disponível em: <<http://mpaparana.blogspot.com/2010/05/brasil-e-recordista-mundial-em-consumo.html>>. Acesso em: 25 de out. 2010.

Segundo a Tabela 1, no ano de 2008 cerca de 986.539 milhões de toneladas de agrotóxicos foram comercializadas gerando um capital de US\$ 7.125 milhões de dólares, ao passo que em 2009 o volume de agrotóxico foi de 1.061.393. milhões de toneladas, arrecadando cerca de US\$ 6.625 milhões de dólares. Dos agrotóxicos consumidos, os herbicidas foram os mais vendidos tanto em 2008 como em 2009.

Um dos herbicidas mais utilizados mundialmente para combater infestações de plantas daninhas, espécies indesejáveis que comprometem o desenvolvimento da cultura de interesse, é o glifosato. O baixo custo aliado a elevada eficiência agrônômica frente aos outros herbicidas, tem disseminado seu uso em todo mundo (MARTINS JÚNIOR, 2005).

Divulgado seu potencial de atividade herbicida em 1971, o Roundup[®], nome da primeira e mais conhecida formulação comercial do glifosato), passou a ser comercializado mundialmente para fins agrônômicos alcançando cerca de 60% do mercado de herbicidas não seletivos correspondendo a aproximadamente US\$ 1 bilhão/ano (TONI; SANTANA; ZAIA, 2006).

Atualmente, com o advento dos alimentos transgênicos, observou-se um aumento na utilização de herbicidas, tornando o glifosato um herbicida indispensável na agricultura. Tal fato se deve, por exemplo, à introdução da soja Roundup[®] – Monsanto, na qual pode-se aplicar glifosato para controle de plantas invasoras sem que haja perdas na produção, uma vez que tal planta apresenta genes que lhe garantem resistência a esse herbicida em específico. A utilização em grande escala de glifosato fez com que algumas plantas daninhas a longo prazo adquirissem resistência ao herbicida, sendo necessária a utilização de doses cada vez maiores para que o mesmo efeito fosse alcançado aumentando assim, a quantidade a ser aplicada e consequentemente o consumo do mesmo (MARTINS JÚNIOR, 2005).

No Rio Grande do Sul, estado pioneiro na implantação dos transgênicos no país e o maior produtor nacional, o consumo do glifosato aumentou 85% no período entre 2000 e 2005, totalizando um avanço de 79,6% em todo o país. No mesmo período a semeadura dos transgênicos cresceu 30,8% (SINDICATO..., 2006).

A intensa utilização de glifosato deve-se principalmente ao baixo custo operacional, se comparado com outros métodos de eliminação e controle de vegetação indesejável, aliado a elevada eficiência agrônômica. É importante salientar porém, que glifosato apresenta características muito diferentes da maioria dos herbicidas devido às suas propriedades físico químicas, dificultando seu monitoramento em amostras ambientais. Suas propriedades lhe proporcionam em um herbicida de amplo espectro, sistêmico e pouco tóxico para animais e humanos justificando assim sua ampla utilização (AMARANTE JUNIOR et al., 2002a).

O elevado uso de agrotóxicos, tem atraído a atenção da comunidade científica para o potencial risco de contaminação do ambiente. Como lembra Sanino et al. (1999) apesar de apresentar vantagens com relação à produção agrícola, os agrotóxicos de modo geral, apresentam desvantagens por serem potencialmente nocivos ao meio ambiente e também a saúde humana.

Nas atividades agrícolas, os herbicidas são utilizados como capina química, que consiste em um método para controle e eliminação de plantas e vegetação em pré e pós emergência, dependendo do tipo de herbicida aplicado. Esse método é indicado onde o acesso à área ocupada pela vegetação indesejável é dificultado, como é o caso da ocupação de matas ciliares em relevo acidentado, tornando a capina mecânica e a manual inviáveis (RAMOS et al., 2004)

O emprego de herbicidas em áreas onde a matriz florestal foi alterada apresenta grande potencial de riscos ambientais, pois os projetos de recuperação de matas ciliares são realizados nas proximidades de corpos d' água, sendo que o destino destas águas podem também servir ao abastecimento humano.

Em projetos que visam a recuperação de matas ciliares, o emprego do glifosato é considerado como uma alternativa economicamente viável, visto que possui vantagens, aliada a menores custos, com relação aos métodos tradicionais de preparação da área a ser recuperada. O glifosato utilizado como capina química, pode proporcionar redução de custos para recuperação de matas ciliares.

Assim, o presente trabalho tem como finalidade avaliar o risco potencial de degradação ambiental decorrente do uso de glifosato para erradicar vegetação herbácea previamente ao plantio de espécies arbóreas nativas em um projeto de recuperação de mata ciliar localizada na microbacia do Ribeirão da Fartura, município de Paraibuna – SP.

2 MATA CILIAR

Matas ciliares são formações vegetais que acompanham os corpos d' água cumprindo importantes funções na manutenção do regime hídrico da bacia hidrográfica bem como no sustento da fauna e na estabilidade dos ambientes (RODRIGUES, 2000).

Existem várias denominações para este tipo de vegetação, como por exemplo, mata de várzea, floresta beiradeira, floresta ribeirinha e mata galeria. Essas áreas recebem estes nomes por serem cobertas de vegetações nativas ou não ao longo das margens de rios, lagos e córregos. Tecnicamente é denominada como área de preservação permanente (APP) (RIZZO, 2007). Segundo Alvarenga (2004) a definição de mata ciliar consiste em:

“(...) formações vegetais do tipo florestal que se encontram associadas aos corpos d'água, ao longo dos quais podem estender-se por dezenas de metros a partir das margens e apresentar marcantes variações na composição florística e composição comunitária.”

São inúmeros os benefícios que as mata ciliares proporcionam ao ambiente, logo sua preservação e recuperação são de extrema importância para garantir qualidade da vida.

A mata ciliar desempenha papel fundamental no ambiente e sua conservação juntamente com práticas sustentáveis de manejo de solos, são capazes de garantir a qualidade de um dos elementos fundamentais a vida: a água, além de responsável, segundo Rizzo (2007), por:

- manter a qualidade do ar e a temperatura estáveis;
- regular o clima;
- conservar a biodiversidade;
- evitar a erosão e o assoreamento;
- evitar a desertificação e manter os reservatórios de água subterrâneos.

Para Martins (2001) a degradação da mata ciliar está relacionada a fatores antropogênicos como: construção de hidrelétricas, atividades agropecuárias, construção de rodovias em áreas de topografia acidentada.

As áreas de preservação permanente (APPs) são protegidas pela Lei nº. 4.771, de 15 de setembro de 1965 do Código Florestal, impedindo qualquer ação antropogênica que venha por em risco a integridade das vegetações situadas às margens dos corpos d' água (FRANCO, 2005).

Os direitos e os deveres previstos no artigo 1º do Código Florestal, segundo Brasil (1965) dispõem que “as florestas existentes no território nacional e as demais formas de vegetação, reconhecidas de utilidade às terras que revestem, são bens de interesse comum a todos os habitantes do País”

O artigo 2º do Código Florestal define as dimensões das matas ciliares de acordo com a largura e tipo de hidrografia adjacente a elas. O quadro 1 representa as dimensões das áreas e a largura dos mananciais.

Quadro 1 - Dimensões da largura mínima da faixa de mata ciliar e a largura dos mananciais.

Situação	Largura mínima da faixa
Cursos de água com até 10 m	30 m em cada margem
Cursos de água de 10 a 50 m de largura	50 m em cada margem
Cursos de água de 10 a 50 m de largura	50 m em cada margem
Cursos de água de 200 a 600 m de largura	200 m em cada margem
Cursos de água com mais de 600 m de largura	500 m em cada margem
No entorno de lago e lagoas naturais	30 metros, para os que estejam situados em áreas urbanas consolidadas, 100 metros, aproximadamente, para os que estejam em áreas rurais, exceto os corpos d'água com até 20 hectares de superfície, cuja faixa marginal será de 50 metros.

Fonte: BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Lei nº 4771, de 15 de setembro de 1965. Institui o novo código florestal. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 15 set. 1965. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L4771.htm>. Acesso em: 09 dez. 2010.

A escassez de água é uma realidade nos dias de hoje e uma das consequências da não conservação das matas ciliares, dessa forma sem dúvida, este problema será agravado futuramente caso não haja mudanças nos hábitos dos seres humanos. Com relação a fauna e flora, existem espécies que são de ocorrência específica de áreas de mata ciliar, onde há uma interação entre o ambiente aquático e terrestre, e a vegetação ocupa o papel de manifestação desta interação (RIZZO, 2007).

2.1 O projeto de recuperação de matas ciliares

O Governo do Estado de São Paulo e o Banco Internacional para a Reconstrução e o Desenvolvimento, firmaram acordo de doação de US\$ 7,75 milhões do Global Environment Facility - GEF (Fundo Global para o Meio Ambiente), tendo o Banco Mundial como agente financeiro e técnico para implementação, em ação conjunta à Secretaria de Estado do Meio Ambiente (SMA) do Estado de São Paulo, de um programa de recuperação de matas ciliares de áreas degradadas nomeado de Projeto de Recuperação de Matas Ciliares – PRMC.

Com início em 2005, o PRMC tem como objetivo desenvolver estratégias e estimular práticas similares, em longo prazo, visando viabilizar programas de recuperação de matas ciliares com maior abrangência no estado de São Paulo onde existam evidências mais significativas de degradação. Além dos benefícios que a recuperação da mata ciliar traz para o ambiente, como: a conservação da biodiversidade; redução dos processos de erosão e assoreamento dos corpos hídricos; este programa possui também uma vertente social que visa contribuir para a redução da pobreza na zona rural por meio da criação de mecanismos para capacitar e gerar trabalho e renda aos associados dos serviços de reflorestamento e criar alternativas de exploração sustentáveis.

As ações do PRMC serão realizadas em cinco bacias hidrográficas prioritárias: Aguapeí, Mogi-Guaçu, Paraíba do Sul, Piracicaba/Capivari/Jundiaí, e Tietê/Jacaré, as quais representam a diversidade ambiental e social do Estado de São Paulo.

O PRMC é composto de vários projetos de caráter ambiental, com objetivo de recuperar a maior área possível de matas ciliares no Estado. Desse modo, este trabalho é parte de um desses projetos sendo utilizado como fonte de aquisição de dados que garantam a eficiência e sustentabilidade na recuperação de áreas degradadas.

Primeiramente estão previstos 15 projetos demonstrativos nas microbacias rurais, que ao serem executados deverão promover a recuperação de 1.500 hectares de matas ciliares, considerando-se a média de 100 hectares de matas restauradas em cada projeto.

Dentre os projetos demonstrativos estabelecidos pelo programa, o projeto realizado no município de Paraibuna–SP, foi acompanhado neste trabalho, por meio

da amostragem, acompanhamento das aplicações de glifosato na área em questão, análises e interpretação de resultados.

Cabe esclarecer que algumas medidas foram pré-estabelecidas pelo órgão gestor do projeto, a Secretaria do Meio Ambiente, determinando quais seriam as áreas a serem recuperadas além de quais parâmetros seriam avaliados.

A economia de recursos que a prática da utilização do glifosato proporciona é uma forma de obter melhores resultados financeiros na gestão de projetos de recuperação de mata ciliar e poupar os recursos para que dessa forma se possa investir em outros projetos de mesmo caráter, uma vez que tais recursos são escassos.

3 GLIFOSATO – BREVE HISTÓRICO

Sintetizado em 1964 e utilizado como quelante industrial, o glifosato teve sua atividade herbicida descoberta apenas em 1971 após estudo realizado por Baird . Neste estudo as propriedades de compostos derivados de aminas primárias e secundárias a partir de ácidos terciários aminometilfosfônicos foram avaliadas com o intuito de verificar se estes apresentavam ação herbicida. Constatou-se, que apenas dois dos compostos produzidos apresentavam baixa atividade, logo, inviáveis comercialmente. Desse modo, a busca por um composto derivado de aminas primárias e secundárias com efeito herbicida não obteve sucesso (CARLISLE; TREVORS, 1988; YAMADA; CASTRO, 2007).

A idéia que veio a contornar a situação foi a de que a degradação desses dois compostos formados pudesse produzir um metabólito ativo com atividade herbicida. Posteriormente, constatou-se que a molécula de glifosato estava presente em um desses metabólitos e apresentava excelente atividade. Essa descoberta foi realizada pelo cientista J. E. Franz da empresa norte americana Mosanto Agrícola, que posteriormente viria a ser a maior produtora mundial do glifosato comercializado sob o nome de Roundup® (SMITH; OHEME, 1992).

Suas primeiras aplicações foram realizadas na Malásia e Reino Unido e após dois anos nos Estados Unidos. No Brasil as primeiras amostras para testes chegaram em 1972, e em 1978 o produto já estava sendo importado pelo país que em 1984 começou a produzi-lo. Em 2000 a patente expirou nos Estados Unidos e também em alguns países, favorecendo o surgimento de várias formulações para o herbicida difundindo ainda mais seu uso (AGRICULTURA..., 2009).

No mesmo ano da quebra da patente do glifosato, mais de 150 marcas já eram comercializadas em 119 países. No Brasil, 18 empresas nacionais e multinacionais vendem o herbicida sob 25 marcas diferentes (GALLI; MONTEZUMA, 2005).

As formulações comerciais encontradas para o herbicida são compostas geralmente de: sal de glifosato + equivalente ácido de glifosato + substâncias inertes (surfactantes). A função dos surfactantes é aumentar o poder de absorção do herbicida pelas plantas. Mais de 150 marcas comercializam mundialmente o glifosato sob diversas formulações, na qual as composições se diferem principalmente em relação ao tipo de sal empregado para constituir o produto, sendo

que os mais utilizados são o sal de potássio, sal de isopropilamina e o sal de amônio (RODRIGUES; ALMEIDA, 2005).

A composição do glifosato Atanor[®] por exemplo, é sal de isopropilamina de glifosato, (48% m/v); ácido de glifosato (36% m/v), e substâncias inertes (67,9% m/v) (BRASIL, 2003). A denominação de glifosato é usualmente empregada na indicação tanto do ácido como os seus sais, por serem biologicamente equivalentes (YAMADA; CASTRO, 2007).

É importante salientar que dependendo da formulação, isto é, das substâncias que compõe o glifosato (tipo de sal empregado e surfactante) este pode apresentar maior ou menor toxicidade (AGÊNCIA..., 2003).

3.1 Características agronômicas do glifosato

Os herbicidas comerciais atuam alterando rotas biossintéticas essenciais à sobrevivência das plantas. Tais compostos são ativos em um ou mais sítios de ação dificultando alguma função normal da planta podendo atuar na produção de enzimas, proteínas entre outros (CHRISTOFFOLETI et al., 2004).

Esses compostos podem ser agrupados por atividade, uso, modo de ação, grupo químico ou tipo de vegetação controlada.

Quanto aos mecanismos de ação, os herbicidas são classificados em grupos: A, B, C1, C2, C3, D, G entre outros.

O modo de ação pode ser através do xilema da planta, após absorção pela raiz (herbicidas sistêmicos) ou por absorção pelas folhas (herbicidas de contato). Quanto ao uso, os herbicidas podem ser pré-emergentes (aplicados antes do plantio) ou pós-emergentes (aplicados após a germinação).

Como herbicida não seletivo, o glifosato atua no controle tanto de dicotiledôneas quanto monocotiledôneas (CHRISTOFFOLETI et al., 2004).

O glifosato é um herbicida sistêmico e pós-emergente, pertencente ao grupo G (inibidor da 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sintase - EPSPs) e que apresenta grande eficiência na eliminação de plantas daninhas, apresentando baixa toxicidade aguda aos que o manipulam (AMARANTE JUNIOR et al., 2002a).

O modo primário de ação do glifosato é a inibição da 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sintase (EPSPs), enzima catalisadora das reações de síntese dos

aminoácidos aromáticos fenilalanina, tirosina e triptofano os quais são precursores de outros produtos: lignina, alcalóides, flavonóides, ácidos benzóicos e vitamina K, como mostrado na Figura 1 (ABREU; MATTA; MONTAGNER, 2008).

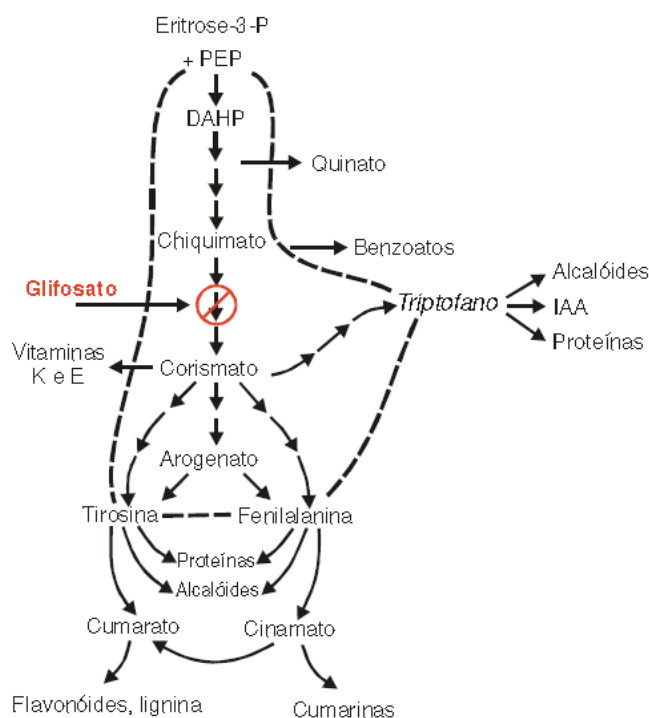


Figura 1 - Representação do processo bioquímico da atuação do glifosato no metabolismo das plantas.

Fonte: YAMADA, T.; CASTRO, P. R. C. Efeitos do glifosato nas plantas: implicações fisiológicas e agronômicas. *International Plant Nutrition*, v.119, p. 5-15, 2007.

O glifosato influencia também outros processos metabólicos como a inibição da síntese de clorofila (SOUZA et al., 2006).

A aplicação do glifosato nas plantas pode ser representada por duas etapas, na primeira há uma rápida absorção seguida de uma fase um pouco mais longa. Vários fatores influenciam a velocidade destas duas etapas sendo que um dos principais é a presença do surfactante na composição, que tem a função de aumentar a penetração do herbicida no interior das plantas. O fato de a molécula apresentar caráter aniônico contribui para movimentação do glifosato, uma vez que é repelido pelas cargas negativas presentes nas paredes celulares (YAMANDA; CASTRO, 2007).

O aspecto do vegetal submetido à aplicação do glifosato é uma aparência típica de sintomas de clorose foliar seguida de necrose, além de outros sintomas

como enrugamento e necrose de meristema e de rizomas. Os sintomas observados nas plantas, ou seja, os sintomas fitotóxicos são lentos e a morte do vegetal pode demorar vários dias até mesmo semanas (GRUYS; SIKORSKI, 1999).

Mesmo apresentando grande eficiência, o glifosato não tem ação sobre as sementes das plantas daninhas no solo, portanto, deve ser aplicado quando as espécies a serem eliminadas estão em desenvolvimento, preferencialmente em solo seco. Entretanto, esse herbicida pode ter várias aplicações, como no controle de plantas daninhas nas culturas de ameixa, arroz, banana, cacau, cana de açúcar, citrus, maçã, milho, nectarina, pêra, pêssego, seringueira, na renovação e manutenção de pastagens, trigo, soja entre outras, podendo ainda ser aplicado em corpos hídricos para o controle de plantas aquáticas bem como em capina química nas áreas onde o acesso é difícil para realização de capina manual ou mecânica (GLIFOSATO NORTOX, 2009).

Para não atingir as culturas de interesse o glifosato deve ser preferencialmente aplicado com jato dirigido. A “calda” pronta do formulado é altamente corrosiva. Por este motivo, ela não deve ser armazenado em recipientes de ferro galvanizado, ferro ou aço comum (GLIFOSATO NORTOX, 2009).

Apesar dos benefícios imediatos que a aplicação de um herbicida traz à agricultura, seu uso contínuo e realizado de maneira muitas vezes incorreta pode gerar diversos problemas, tais como: desequilíbrio nos balanços ecológicos, favorecendo o aparecimento de novas pragas; resistência dos organismos aos compostos; problemas de deriva, ou seja, ventos e enxurradas que poderiam levar esses agrotóxicos a outros ecossistemas, e ocorrência de resíduos tóxicos nos alimentos.

Quando utilizado em culturas de soja transgênica, o glifosato não é assimilado metabolicamente, assim pode vir a se acumular no vegetal e conseqüentemente em seus grãos podendo intoxicar animais que se alimentarem desses grãos (ABREU; MATTA; MONTAGNER, 2008).

Atualmente, muitos sistemas agrícolas têm apresentado redução expressiva no poder de controle dos herbicidas sintéticos. Christoffoleti et al. (2004) alertam que na maioria das vezes o surgimento de biótipos de plantas daninhas resistentes a herbicidas ocorre em determinadas situações específicas: uso repetido e subsequente do mesmo herbicida ou de outro com mesmo mecanismo de ação;

sistemas intensivos de monocultivo e em áreas não agrícolas onde se deseja o controle total da vegetação.

Atualmente estão registradas 12 espécies de plantas daninhas resistentes ao uso de glifosato no mundo, sendo 5 delas de ocorrência no Brasil (WEED SCIENCE, 2008).

O Quadro 2 mostra as espécies resistentes no Brasil, ano de registro e local de ocorrência.

Quadro 2 - Espécies resistentes ao glifosato no Brasil.

Espécie	Nome Popular	Ano de Registro	Estado
<i>Lolium multiflorum</i>	azevém	2003	RS
<i>Euphorbia heterophylla</i>	amendoim bravo	2006	RS
<i>Digitaria insularis</i>	capim amargoso	2008	PR
<i>Conyza canadensis</i>	buva	2005	SP
<i>Conyza bonariensis</i>	buva	2005	RS, SP

Fonte: WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. **Glycines (G/9) resistant weeds**: by species and country. Disponível em: <<http://www.weedscience.org/Summary/UspeciesMOA.asp?lstMOAID=12>>. Acesso em: novembro de 2010.

A resistência de plantas à ação de herbicidas pode ser causada por três mecanismos principais: perda de afinidade de herbicida pelo local de ação na enzima, metabolismo e desintoxicação do herbicida e redução da concentração do herbicida no local de ação.

3.2 Propriedades físico-químicas do glifosato

O destino dos herbicidas no ambiente está diretamente associado às propriedades físico-químicas dos mesmos bem como à quantidade e frequência de uso, métodos de aplicação, características bióticas e abióticas do ambiente e condições meteorológicas.

O glifosato faz parte do grupo dos fosfanados, grupo de compostos que apresenta estrutura similar a classe dos organofosforados, diferenciando apenas com relação à substituição de um dos átomos oxigênio ligado ao fósforo por um grupo de aminoácido simples chamado de glicina (BAIRD, 2002).

O glifosato é sintetizado a partir da substituição de um hidrogênio amínico da glicina por um radical éter fosfônico (CAMARGO, 1986). O glifosato recebe o nome químico de N- (fosfonometil) glicina e sua estrutura estão representadas na Figura 2.

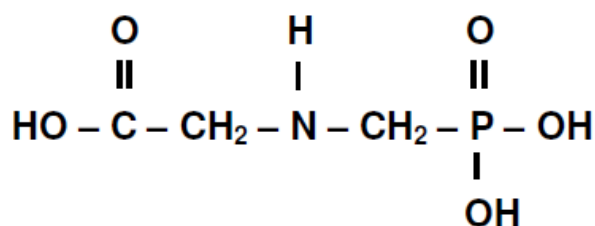


Figura 2 - Fórmula estrutural do glifosato.

Fonte: YAMADA, T.; CASTRO, P. R. C. Efeitos do glifosato nas plantas: implicações fisiológicas e agrônômicas. **International Plant Nutrition**, v.119, p. 5-15, 2007.

A molécula do glifosato apresenta grupos como: amina; carboxila e fosfonatos, sendo representado pela fórmula molecular $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$ (MM = 169,1 g mol⁻¹). O glifosato é um ácido orgânico fraco e apresenta baixa solubilidade em água, 1,2% a 20° C assim os sais são preferíveis para as formulações do herbicida. Na forma de sal de isopropilamônio, apresenta-se na forma desprotonada $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_3^+$ (MM = 228,2 g mol⁻¹). A molécula apresenta caráter polar o que resulta na alta solubilidade em água, sendo a volatilidade e evaporação insignificantes, pois é bastante estável frente à luz e a temperaturas maiores que 60°C (AMARANTE JUNIOR et al., 2002b; YAMADA; CASTRO, 2007).

Algumas constantes físico-químicas do glifosato são mostradas no Quadro 3.

Quadro 3 - Constantes físico químicas do glifosato

densidade	0,5 g cm ⁻³
ponto de fusão	200 °C
ponto de fulgor	80 °C
solubilidade (25°C)	12 g L ⁻¹

Fonte: AMARANTE JUNIOR, O.P. et al. Métodos de extração e determinação do herbicida glifosato: breve revisão. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 420-428, 2002b.

Seu comportamento zwitteriônico (capacidade de apresentar cargas positivas e negativas simultaneamente) lhe proporciona a separação em duas cargas em meio neutro, uma positiva correspondente ao grupo amino e a outra negativa para o grupo carboxílico. Os valores das constantes de ionização apontam o grau de dissociação de um composto em relação ao pH do meio. Para o glifosato os valores destas constantes são: pK₁ = 0,8; pK₂ = 2,2; pK₃ = 5,4; pK₄ = 10,2. Figura 3 (AMARANTE JUNIOR et al., 2002b).

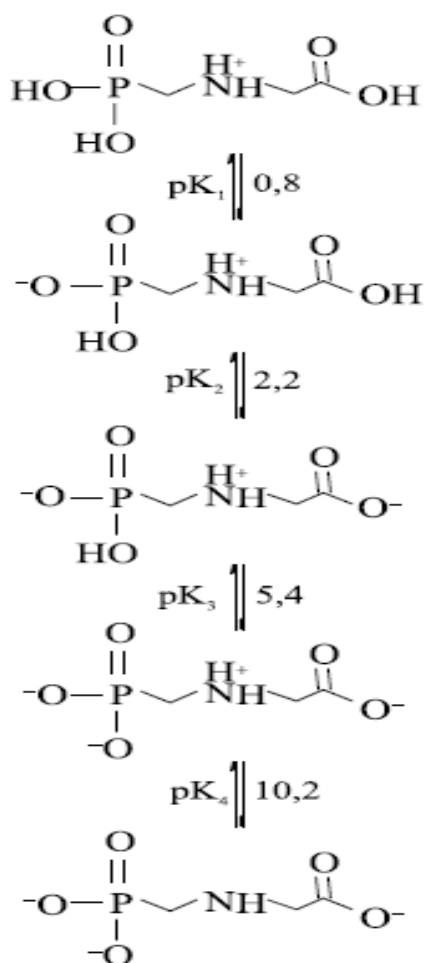


Figura 3 - Dissociação do glifosato e os valores das constantes de ionização.

Fonte: AMARANTE JUNIOR, O. P. et al. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. *Química Nova*. v.25, n.4, p.589-593, 2002b.

A alta constante dielétrica (elevada polaridade) e a dissociação do glifosato de acordo com seu comportamento zwitteriônico, favorecem a tendência do herbicida em formar espécies iônicas. Por apresentar esta tendência e ser altamente solúvel em água o glifosato não se bioacumula, pois vários experimentos realizados com peixes, crustáceos e moluscos confirmam este argumento (WORLD..., 1994).

3.3 Comportamento do glifosato no ambiente

Quando um herbicida é aplicado, grande parte do produto é diretamente absorvido pela planta ou outra é depositada no solo, e nesta matriz ocorrem vários processos que influencia no seu destino (CHENG, 1990).

O destino dos herbicidas no ambiente está diretamente associado às propriedades físico-químicas dos mesmos bem como à quantidade e frequência de uso, métodos de aplicação, características bióticas e abióticas do ambiente e condições meteorológicas.

Segundo Cheng (1990) e Cox (2004), os principais processos de transferência (sem alterar a estrutura química) e degradação (alterando-se a estrutura química) dos herbicidas no ambiente são:

-transferência: volatilização, adsorção em solos e sedimentos, absorção pelas raízes, lixiviação e erosão;

-degradação: fotoquímica, microbiana e química – hidrólise e metabolismo vegetal e/ou animal.

A Figura 4 mostra as possibilidades de movimentação de um pesticida no ambiente.

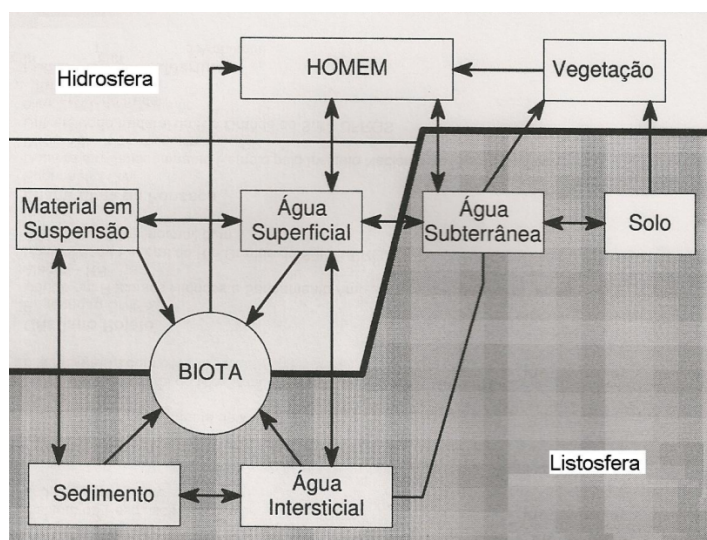


Figura 4 - Possibilidades de movimentação para pesticidas no ambiente

Fonte: GUSMÃO, L. F. M. **Efeitos do cobre e cromo na comunidade zooplancônica**: um estudo experimental em mesocosmos. 2004. 268 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

No ambiente, as concentrações mais altas de glifosato e AMPA são encontradas no solo. Apenas a aplicação direta de glifosato como herbicida em

águas superficiais pode ser responsável pela contaminação em água potável. (AMARANTE JUNIOR et al., 2002b).

No solo, a molécula de um herbicida pode sofrer processos de adsorção e/ou degradação os quais são diretamente influenciados pela estrutura química do composto e de fatores relacionados à fração inorgânica e orgânica do solo (TONI et al., 2006).

3.4 Mecanismos de degradação do glifosato

A degradação tem um papel importante no sentido de diminuir a concentração de contaminantes no solo, evitando o transporte destes compostos através dos macroporos do solo e do escoamento (REZENDE et al., 1998).

A degradação de uma substância química no solo pode ser realizada de diversas formas e por diversos agentes. Pode ocorrer por reações puramente químicas, por meio de fotólise ou por meio de catálise bioquímica, mediante ação de microrganismos presentes no meio. Esse último caso, chamado de biodegradação, é a principal forma de se degradar um composto orgânico, em especial os herbicidas, no solo e em águas naturais.

A biodegradação tem um papel importante no sentido de diminuir a concentração de contaminantes no solo e evitar o seu transporte através dos macroporos, escoamento ou permanência no ambiente.

A taxa de degradação de um herbicida no ambiente depende em primeiro lugar da natureza do composto. Além disso, diversos fatores como temperatura, teor de água, tipo e profundidade de solo, população microbiana (biomassa microbiana) e teor de oxigênio (já que os caminhos da biodegradação envolvem geralmente processos oxidativos) influenciam significativamente a velocidade de degradação sendo que para o glifosato a meia vida média no solo é de 32 dias (GIESY et al., 2000).

Existem duas vias principais de degradação microbiana do glifosato: a primeira envolve a clivagem da molécula produzindo o AMPA. A segunda é pela clivagem da ligação C-P do composto, por ação da enzima C-P liase, produzindo sarcosina (LIU, et al. 1995).

A Figura 5 mostra as estruturas do glifosato, sarcosina e AMPA.

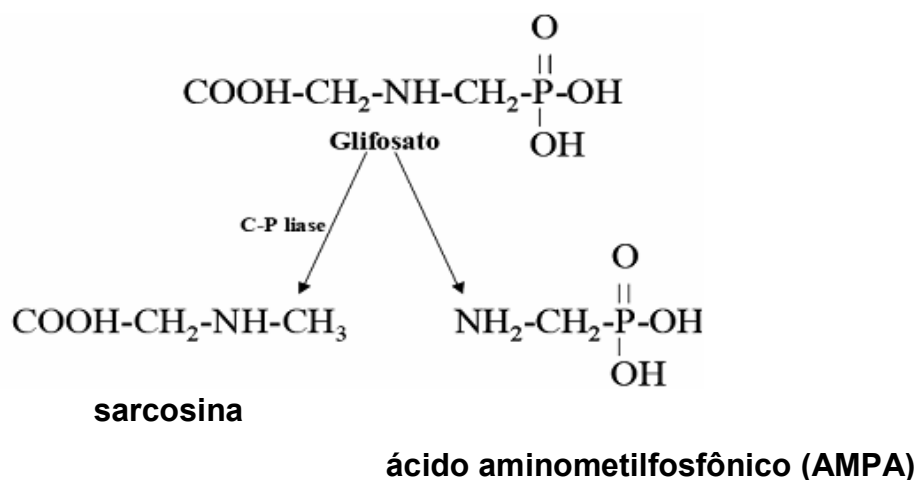


Figura 5 – Vias de metabolização do glifosato.

Fonte: GALLI, A. J. B.; MONTEZUMA, M. C. Alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura. Acadcom, 2005.

A degradação do glifosato no solo é muito rápida e realizada por uma grande variedade de microrganismos que usam o produto como fonte de energia e fósforo, por meio de duas rotas catabólicas (DICK; QUINN, 1995).

O ácido aminometilfosfônico (AMPA), metabólito principal, é mais persistente que o glifosato. Estudos estimam que a meia-vida do glifosato em solos pode ser de apenas 3 dias, enquanto a meia-vida do AMPA varia entre 119 e 958 dias (SOUZA et al., 2006).

Os microrganismos possuem a capacidade de metabolizar esses compostos via enzimas e transformá-los em energia e nutrientes para sua sobrevivência. O fato de o glifosato ser um composto derivado de um aminoácido faz com que sua degradação ocorra por vários microrganismos, pois estes confundem a molécula do herbicida com fonte de energia e acabam metabolizando-o (DICK; QUINN, 1995).

Cerca de 50 % da molécula original de glifosato é metabolizada em 28 dias, atingindo 90% em 90 dias. Após várias aplicações do herbicida, sua degradação é acelerada com relação devido à maior adaptação dos microrganismos responsáveis pela sua degradação (RODRIGUES; ALMEIDA, 2005).

Os herbicidas em geral, quando aplicados por vários anos podem ter sua degradação mais acelerada em relação ao produto aplicado pela primeira vez, pois

os microrganismos estão mais adaptados ao composto e possuem enzimas específicas para metabolizá-lo (ARAÚJO, 2002).

A forma como os pesticidas de modo geral, permanecem retidos no solo é regido por ligações entre as moléculas destes compostos e os constituintes do solo. A força da ligação do composto formado é controlada por fenômenos de grandezas físicas e químicas (PRATA, 2002).

A sorção é um fenômeno em que há adesão de uma substância dissolvida em um fluido na superfície da fração sólida de meio poroso por onde a fração líquida percola. A sorção se subdivide em outros fenômenos, destacando-se os fenômenos de adsorção e absorção (PIGNATELLO, 1989).

3.5 Adsorção

Quando partículas estão ligadas a uma superfície, ocorre o processo de adsorção. A adsorção consiste na transição de um soluto em fase aquosa para superfície de uma matriz sólida. A substância que sofreu a transição é denominada de adsorvato e a substância sólida que recebeu o adsorvato é chamada de adsorvente ou substrato. O processo inverso da adsorção é denominado de dessorção, ou seja, o rompimento das interações estabelecidas entre o adsorvato e o adsorvente (ATKINS; DE PAULA, 2004).

A adsorção diminui a concentração do herbicida na solução do solo, reduzindo parte de sua ação potencial. Uma vez adsorvido o glifosato pode permanecer como resíduo ligado ao ambiente até sua completa mineralização que pode variar de dias a meses, dependendo das características do solo (PRATA, 2000; REZENDE et al., 1998).

Átomos, moléculas e partículas podem se ligar de duas maneiras a uma superfície sólida. Fracas interações, como as forças de van der Waals, entre o adsorvato e a superfície adsorvente é denominada adsorção física. Quando há ligações químicas, como por exemplo, ligações covalentes e ligações de hidrogênio (ligações, entre o adsorvato e a superfície adsorvente), a adsorção se diz química. A adsorção química tem a característica de envolver grandes energias, o que já não é observado na adsorção física. Este fato era um dos principais critérios adotado para identificar o tipo de adsorção nas moléculas ou nos átomos. Atualmente este critério

não é absolutamente válido e atualmente dispomos de técnicas espectroscópicas modernas para identificar as espécies adsorvidas (RUTHVEN, 1984; CASTELLAN, 2008).

3.6 Adsorção química

Adsorção química resulta de ligações químicas estabelecidas em curta distância, resultando em elevadas energias de ligação. Neste tipo de adsorção, ocorrem ligações iônicas, covalentes e ligações de hidrogênio (CASTELLAN, 2008).

Na adsorção química, ligações são rompidas e formadas a partir da união das moléculas ou átomos à superfície do adsorvente que tendem a se acomodar em sítios onde a número de coordenação é máximo. A energia associada a este tipo de adsorção está em torno de 200 kJ mol^{-1} (ATKINS; DE PAULA, 2004).

A ligação iônica ocorre entre cátions e superfícies carregadas negativamente ou ânions e superfícies carregadas positivamente (cátions). A primeira situação é mais comum para adsorção de glifosato em argilas ou em substâncias húmicas (PICOLLO et al., 1996).

Em uma ligação covalente, a grande força da ligação estabelecida entre os elétrons compartilhados com os núcleos dos átomos envolvidos na ligação, mediante catálise química, fotoquímica ou enzimática, proporciona uma estabilidade e irreversibilidade de adesão das moléculas de herbicidas no solo originando o que denomina-se resíduo-ligado, que tem como principal característica a impossibilidade de extração das matrizes (DEC; BOLLAG, 1994).

A ligação de hidrogênio ocorre quando um átomo de hidrogênio está ligado covalentemente com átomos de maior eletronegatividade, como Cl, F ou O ocasionando uma grande polarização da molécula, podendo assim ser atraída por outro átomo ou molécula eletronegativos. Este tipo de ligação só ocorre entre moléculas polares, e são interações intermoleculares fortes com energia de ligação da ordem de 5 Kcal mol^{-1} (BARBOSA, 2004). Tal mecanismo é considerado uma importante forma de adsorção de vários herbicidas polares não-iônicos incluindo o glifosato (PRATA, 2000).

3.7 Adsorção física

A adsorção de natureza física possui a característica de envolver baixas energias de ligação e fracas interações entre moléculas ou átomos com a superfície adsorvente. Destaca-se neste tipo de mecanismo as interações oriundas das forças de van der Waals ou interação dipolo-dipolo (CASTELLAN, 2008).

O adsorvato se liga ao adsorvente, na adsorção física, por meio da interação de van der Waals, que são interações de longo alcance, porém fracas. A energia liberada neste tipo de interação é da ordem de 20 kJ mol^{-1} , esta energia pode ser absorvida pela superfície do adsorvente, ou dissipada como movimento térmico quando um átomo ou uma molécula, transitando pela superfície do adsorvente perde continuamente energia, e assim, acaba sendo adsorvido (ATKINS; DE PAULA, 2004).

As forças de van der Waals ou forças de London consistem em fracas atrações, de natureza física, do tipo dipolo-dipolo induzido e dipolo instantâneo-dipolo induzido, chamados, respectivamente, de forças de Keesom (de orientação), forças de Debye (de indução) e forças de London (de dispersão). Sua contribuição é maior com o aumento da molécula do herbicida (ATKINS, 2006).

A Figura 6 representa os mecanismos de adsorção para o glifosato em solos.

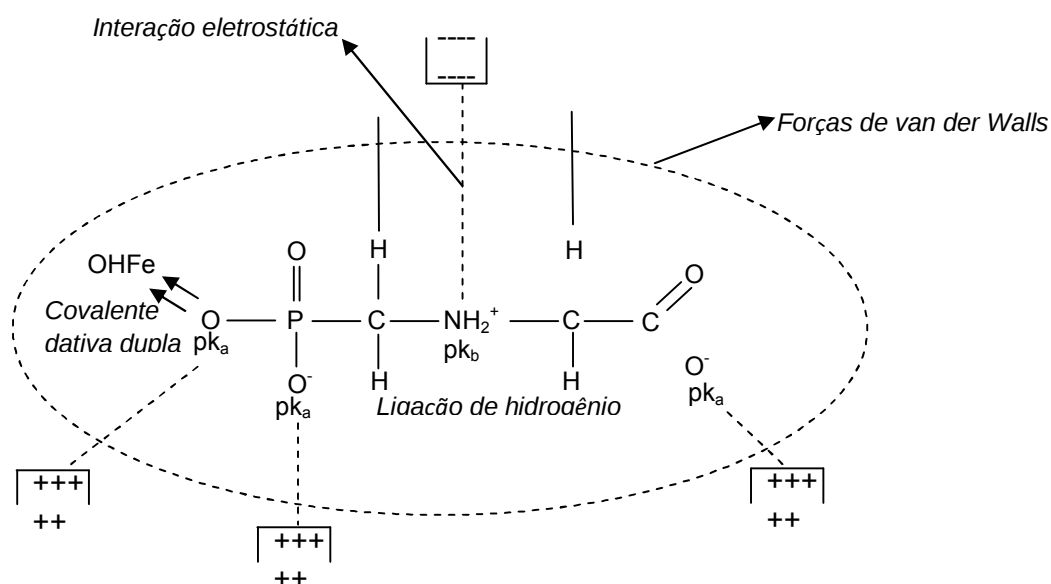


Figura 6 - Esquema dos mecanismos (interação eletrostática, forças de Van der Waals, ligações de hidrogênio e ligação covalente dativa dupla) envolvidos na adsorção do glifosato no solo.

A adsorção de natureza física envolve, principalmente, interações eletrostáticas entre íons presentes nos solos. Nos solos argilosos, a interação entre seus constituintes e as substâncias dissolvidas, por meio de atrações elétricas, é devido à grande área superficial e carga das argilas. A adsorção física é o mecanismo principal para retenção de metais em solução, ao passo que não tem muita influência na retenção de substâncias orgânicas (PRATA, 2000).

3.8 Absorção

A absorção, também conhecida como sorção hidrofóbica, consiste na difusão de uma molécula, geralmente orgânica, pela matriz de um sólido. A substância orgânica retida por ligações intermoleculares fracas (van der Waals) se dissolve por meio dos colóides orgânicos fixos na superfície de um mineral (SILVA et al., 2004).

A afinidade de uma molécula orgânica pela fração do solo é denominada de interação hidrofóbica ou partição hidrofóbica e está correlacionada como o coeficiente de partição (K_{ow}) da molécula que desempenha papel fundamental no processo de sorção de pesticidas hidrofóbicos não iônicos (PRATA, et al., 2002).

A sorção hidrofóbica é designada pela partição da substância exclusivamente por dissolução ou em duas fases. A partição é caracterizada pelo valor do coeficiente de partição (K_{ow}) que mede a capacidade de uma substância se dissolver em água ou no solvente, preferencialmente no octanol. Quanto maior for o valor do K_{ow} maior será a capacidade da substância em se dissolver na matéria orgânica. Os valores para coeficiente de partição são expressos como $\log K_{ow}$, e valores inferiores a 1 são característicos de substâncias muito solúveis em água (BAIRD, 2002).

O glifosato apresenta um coeficiente de partição de -3,2 a 25°C sendo considerado, portanto solúvel em água, não apresentando a tendência de acumular-se nos tecidos vivos.

A sorção hidrofóbica explica os processos de sorção entre moléculas de herbicida e constituintes do solo, com exemplo da sorção do glifosato na presença de substâncias húmicas em vários valores de pH (MARTIN NETO et al., 1999).

Um estudo realizado por Picollo et al. (1996) avaliou a sorção do glifosato com a fração ácidos húmicos de substâncias húmicas de vários tipos de solo e observou que o coeficiente de sorção do glifosato obteve maiores valores para as

moléculas de substância húmicas de maior massa molecular e com cadeias alifáticas mais carbônicas e que as ligações de hidrogênio desempenham papel principal na ligação entre a molécula de glifosato e das substâncias húmicas.

Mecanismos de sorção podem ocorrer simultaneamente em moléculas orgânicas. No caso do glifosato, os grupos funcionais: aminas, carboxila e fosforados presentes na molécula, podem ligar simultaneamente aos íons metálicos e aos óxidos de ferro, promovendo sua inativação como função herbicida no solo (Mc Bride, 1994). Dessa forma, a sorção pode ocorrer em consequência da presença de óxidos de ferro e alumínio, matéria orgânica, fosfatos, argilas, sendo a fração inorgânica a mais importante no processo (TONI et al., 2006).

A sorção do glifosato foi avaliada por Miles e Moyes (1988) num estudo realizado em solos e minerais de argila, e observou-se que a sorção foi maior com o aumento do pH e da força iônica da solução extratora sendo um fenômeno que está fortemente relacionado às ligações de hidrogênio e as interações eletrostáticas.

Embora a sorção das substâncias orgânicas no solo possa ser considerada um processo reversível, estudos realizados em laboratório apontam que o fenômeno é caracterizado por duas fases, uma resistente e outra reversível. É importante salientar que mesmo em casos reversíveis as substâncias sorvidas com passar do tempo podem migrar para regiões menos acessíveis dificultando a dessorção. A definição de resistente refere-se às substâncias que não sofreram sorção no tempo em que a reação aconteceu e o termo irreversível está relacionado à fração que não retorna a sua forma original dificultando sua extração (SILVA et al., 2004).

3.9 Adsorção do glifosato e AMPA nos solos

O glifosato e o AMPA apresentam alta capacidade de adsorção em solos devido a influência da fração mineral (óxidos de ferro e alumínio, hidróxidos de argilas, pH e fósforo) e também da fração orgânica (matéria orgânica), sendo que a fração mineral desempenha papel primário no processo de adsorção (FENG; THOMPSON; REYNOLDS, 1990; TONI et al., 2006).

Segundo Morillo et al. (2000) e Prata et al. (2003), a presença do radical fosfônico na molécula do glifosato é responsável pela ocorrência de fortes ligações entre o herbicida e os constituintes do solo, um exemplo é a diminuição da

concentração de Cu^{2+} no solo devido formação de um complexo com a molécula do glifosato impedindo a adsorção deste metal no solo.

Sprankle et al. (1975) verificaram que a influência da concentração de fósforo no solo é fator mais importante na adsorção do glifosato, uma vez que à medida que se aumenta a concentração de fósforo reduz o glifosato adsorvido.

A presença do radical fosfônico na molécula de glifosato tem a capacidade de adsorver no solo, basicamente, pelos mesmos fatores que influencia a adsorção de fosfato no solo, logo a sua dessorção pode acontecer pela adição de fosfato ao meio, dessa forma o fosfato presente no solo, devido à utilização de adubos fosfatados, pode deslocar o glifosato que se encontrava adsorvido (CERDEIRA; DUKE, 2006).

Uma pesquisa coordenada por Glass (1987) estudou a influencia de três tipos de argilas (caulinita, illita e montmorilonita) na adsorção de glifosato, e observou que a capacidade de adsorção estava relacionada à capacidade de troca catiônica (CTC) apresentado pelas três diferentes argilas, sendo que a montmorilonita revelou maior adsorção por apresentar maior CTC enquanto que a caulinita mostrou menor adsorção. Morillio et al. (2000), porém, realizaram estudo relacionando CTC, adsorção de glifosato e características de diferentes argilas presentes no solo verificando que o processo de adsorção não estava relacionado a CTC ou a quantidade de argila, mas sim às quantidades de óxidos amorfos de ferro e alumínio.

Um estudo efetuado por Miles e Moye (1988) verificou que a adsorção, por meio da interação do grupo fosfato com óxidos de ferro e alumínio, do glifosato acontece em maior intensidade nos óxidos de ferro do que nos óxidos de alumínio.

Apesar de a fração orgânica desempenhar papel secundário no processo de adsorção do glifosato e de seu principal metabólito (AMPA), um estudo realizado por Feng, Thompson e Reynolds (1990) em solos de uma floresta no Canadá demonstrou que mais de 90% destes compostos ficaram retidos na camada orgânica superficial (0-15 cm).

Outro estudo tratando da adsorção do glifosato com a influencia da matéria orgânica foi realizado por Miano et al. (1992) e Piccolo et al. (1996), e observaram que devido a possíveis ligações de hidrogênio estabelecidas entre o grupo fosfato e o polímero das substâncias húmicas ocorre a desagregação das moléculas das substâncias húmicas com o aumento da concentração do glifosato.

Mesmo adsorvido no solo o glifosato pode ser carregado aos corpos d' água pelo escoamento laminar das águas pluviais e alcançar as águas superficiais. Em contato com as águas o glifosato pode sofrer dessorção em função das alterações nos parâmetros físico-químicos do meio. O glifosato dessorvido tem tendência a depositar nos sedimentos limitando sua mobilidade à jusante (MATTOS et al., 2002).

Contudo, segundo Toni et al. (2006) existem vários estudos relatando a mobilidade do glifosato por meio do processo de adsorção nos solos, e os resultados destes estudos não convergem para qual fator relacionado à fração mineral do solo (CTC, óxidos de ferro a alumínio, pH, argilas, fósforo, etc.) é o mais importante na adsorção da molécula de glifosato.

3.10 Toxicidade e legislação

A toxicidade de determinado composto pode ser avaliada sob duas formas: a toxicidade aguda e crônica. A toxicidade aguda é caracterizada por doenças ou danos que surgem logo após a exposição, em geral, são facilmente diagnosticadas e tratadas, consideradas reversíveis desde que o tratamento seja administrado imediatamente. A toxicidade aguda é expressa em termos de valores de LD₅₀. O valor de LD₅₀ corresponde à dose letal, em miligramas de pesticida por quilograma do organismo, para 50% da população de animais. A toxicidade crônica envolve problemas que surgem após longos períodos de exposição a baixas concentrações do composto, resultando em doenças graves tais como tumores (efeitos oncogênicos), câncer (efeitos carcinogênicos), alterações nos genes e cromossomos (efeitos mutagênicos) (BAIRD, 2002).

O glifosato apresenta baixa toxicidade aguda, apresentando DL₅₀ oral em ratos de 4.230 mg kg⁻¹. A DL₅₀ dermatológica para ratos é superior a 2.000 mg kg⁻¹ (WORLD..., 1994).

A toxicidade aguda relativamente baixa do glifosato pode ser atribuída ao sítio de ação no qual o composto é ativo na planta. Sabe-se que o glifosato atua na rota metabólica denominada mecanismo do ácido chiquímico, que bloqueia a síntese de aminoácidos essenciais, presente nas plantas e alguns microrganismos e ausente em mamíferos, peixes, pássaros, répteis e insetos que retiram da dieta os produtos

aromáticos que necessitam. Entretanto, as plantas são obrigadas a produzir estes aminoácidos para se desenvolver (SILVA et al., 2005; GRUYS, SIKORSKI, 1999).

O ácido aminometilfosfônico (AMPA), embora tenha baixa toxicidade aguda ($DL_{50} = 8.300 \text{ mg kg}^{-1}$), é mais nocivo que o glifosato no que diz respeito a persistência tanto no ambiente quanto em alguns animais (SOUZA et al., 2006). Resíduos de AMPA já foram detectados após 1,5 anos da aplicação do glifosato em áreas agrícolas na Dinamarca (KJAER et al., 2005). Concentrações de AMPA foram detectadas em carpas após 90 dias da aplicação do glifosato (BOLOGNESI, 2003).

Como o glifosato possui baixa solubilidade em água (1,2% a 20° C), os sais solúveis deste ácido são mais empregados nas formulações (YAMADA; CASTRO, 2007).

De acordo com as substâncias que compõem o glifosato, como por exemplo, os tipos de sais empregados conferem ao herbicida maior ou menor toxicidade. O glifosato que contém o sal de isopropilamina ou sal de amônio é considerado segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) composto de classe toxicológica IV, pouco tóxico e classificado quanto ao potencial de periculosidade ambiental (PPA), como classe III – perigoso ao ambiente. A formulação que contém o glifosato na forma de um sal de potássio é classificada de classe toxicológica III – levemente tóxico e quanto ao potencial de periculosidade ambiental (PPA), como classe III – perigoso ao meio ambiente (AGÊNCIA... 2003)

A absorção de glifosato pode se dar por via inalatória, oral e dérmica, podendo causar irritação dérmica e ocular. Se ingerido pode causar danos hepáticos e renais. No organismo o glifosato é metabolizado principalmente em ácido aminometilfosfônico (AMPA) que aparece no plasma cerca de 3,5 horas após ingestão, podendo ser eliminado em até 7 dias via fezes e urina devido a alta solubilidade em água e baixa solubilidade em gorduras (GLIFOSATO NORTOX, 2009).

Após ingestão de altas doses os efeitos agudos observados são: dermatite de contato, epistralgia, ulceração e lesões na mucosa gástrica, conjuntivite, arritmia cardíaca, edema pulmonar não cardiogênico, elevação das enzimas hepáticas e leucócitos entre outros sintomas (GLIFOSATO NORTOX, 2009).

Quanto aos efeitos crônicos, um estudo em ratas no período de gestação para os quais foram administradas doses de glifosato diluído em água constatou-se retardamento no desenvolvimento do esqueleto do feto. Em outro estudo observou-

se que GLI pode alterar a atividade enzimática de prenhes e de seus fetos. A toxicidade em mamíferos e pássaros é relativamente baixa, sendo peixes e invertebrados mais susceptíveis ao composto (AMARANTE JUNIOR et al., 2002a).

É importante atentar-se para outro risco, visto que as formulações comercializadas no país contêm surfactantes com ação irritativa dermatológica e ocular. Tais compostos são as aminas isopropilamina e polietoxietilenoamina (POEA) acrescentadas à formulação para facilitar a absorção do composto pela planta. Tais aminas apresentam toxicidade aguda mais elevada que o composto ativo causando os chamados efeitos adjuvantes: queimação ocular, eritema, edema e vesículas cutâneas, náuseas e diarreia podendo ser tóxicas para peixes (GLIFOSATO NORTOX, 2009).

Cabe ressaltar, porém, que novos surfactantes vêm sendo desenvolvidos pelas companhias e após aprovação de órgãos de fiscalização competentes produtos com novas formulações já estão sendo comercializados.

Quanto aos limites permitidos para este herbicida no ambiente, a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) estabelece um valor de $700 \mu\text{g L}^{-1}$ de glifosato em água potável. A Comunidade Econômica Européia estipulou o valor máximo permitido de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ para pesticidas em água potável. No âmbito nacional o limite de glifosato estabelecido pela resolução CONAMA nº357 de 17 de Março de 2005 em corpos d'água de classe 1 é de $65 \mu\text{g L}^{-1}$ e a Portaria MS 518 preconiza $500 \mu\text{g L}^{-1}$ como limite máximo para água potável (AMARANTE JUNIOR, 2002a).

Até o momento, poucos estudos relatam a toxicidade para AMPA e os limites aceitáveis para água não foram estabelecidos. Devido ao fato de glifosato e AMPA apresentarem perfis toxicológicos semelhantes, é comum assumir para o AMPA os valores determinados legalmente para glifosato (WORLD..., 2003).

Assim, a questão dos danos causados pelo AMPA apontam mais para o aspecto ambiental do que para problemas relativos aos efeitos deletérios nos seres vivos, pelo fato de o composto ser mais persistente no ambiente do que a molécula original (glifosato).

3.11 Métodos de determinação do glifosato e AMPA

Assim como acontece nos processos de extração para o glifosato e AMPA, a elevada polaridade destes compostos, principalmente do glifosato, dificultam as técnicas empregadas para determiná-los. A ausência de grupos cromóforos é o fator mais importante que impossibilita e dificulta suas análises. Desse modo, o emprego da cromatografia visando determinação tanto glifosato como AMPA necessita de alguns ajustes e é a técnica descrita na literatura mais utilizada para detectar estes compostos.

A baixa volatilidade e elevada polaridade do glifosato são fatores que possibilitam sua detecção por cromatografia líquida, desde que atenda algumas adaptações, como por exemplo, reações de derivatização para formar compostos que possam ser detectados, pois de acordo com Miles e Leong (1992) e Amarante Junior et al. (2002b) a utilização de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) equipada com detector UV-Vis não é apropriada para detectar o glifosato e seu metabólito (AMPA) uma vez que estes não apresentam cromóforos. Entretanto, a utilização de um detector de fluorescência e a etapa de derivatização pós- coluna tem sido alternativas utilizadas.

O método de determinação de glifosato e do AMPA oficial adotado pela EPA (Environmental Protection Agency) consiste na utilização de cromatografia líquida de alta eficiência equipado com detector de fluorescência e etapa de derivatização pós-coluna.

Audinos et al. (1983), porém, propuseram um método de HPLC para determinação glifosato com detector UV utilizando um coluna de troca aniônica e uma solução composta de água e metanol como fase móvel adicionando $0,0062 \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 e pH ajustado para 1,9 com ácido fosfórico 85% e as leituras feitas com comprimento de onda fixado em 195 nm.

Morlier e Tomkins (1997) realizaram estudo em 28 laboratórios para determinar o glifosato por HPLC com detector UV, utilizando como fase móvel 96% de solução tampão com $0,0062 \text{ mol L}^{-1}$ de KH_2PO_4 e 4% de metanol. As amostras foram dissolvidas na fase móvel e injetadas diretamente no HPLC e a detecção realizada com comprimento de onda fixo em 195 nm apresentando coeficientes de variação de 0,88 a 1,9 %. Portanto, o emprego de detector UV na determinação de

glifosato por HPLC sem a necessidade de utilização da etapa de derivatização pós-coluna é possível.

No âmbito das técnicas cromatográficas utilizadas para determinação do glifosato e de seu principal metabólito, tem-se a cromatografia gasosa (CG) que ocupa o segundo lugar dentre as técnicas mais empregadas. Tanto a cromatografia líquida como a gasosa podem ser utilizadas com vários tipos de detectores como, por exemplo, detectores de fluorescência, colorimétricos e por espectrometria de massas.

Além das técnicas cromatográficas amplamente difundidas existem outras bem menos conhecidas que são pouco utilizadas. São exemplos destas técnicas: ressonância magnética nuclear de P-31 (RMN 31P), espectrofotometria, polarografia e eletroforese (AMARANTE JUNIOR et al., 2002a).

3.11.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

O termo cromatografia deriva das palavras *chrom* (cor) e *graphe* (escrever) e foi atribuído pelo botânico Mikhael Semenovich Tswett em 1906, com estudos que descreviam experiências na separação de extratos de folhas utilizando substâncias como éter e petróleo para provocar o arraste dos componentes do extrato. Os termos e expressões relacionadas à cromatografia são designados a Tswett, embora o autor explique que em seus estudos, o processo de separação não depende da cor e a utilização desta é somente para auxiliar na identificação dos componentes separados (LANÇAS, 1993).

A cromatografia é um método físico-químico baseado na separação, identificação e quantificação de espécies químicas, com o acoplamento de outras técnicas como a espectrofotometria ou espectrometria de massas. A separação dos elementos que compõem a mistura é efetuada mediante a interação entre duas fases, uma estacionária e outra móvel. A mistura (analito) a ser separada é carregada pela fase móvel, e a interação entre estas duas fases é o primeiro passo para a separação dos componentes. Em contato com a fase estacionária, onde de fato ocorre a separação, os componentes são retidos seletivamente resultando em migrações sob diferentes velocidades até alcançarem o dispositivo que irá identificá-los (JARDIM; COLLINS; GUIMARÃES, 2007).

A cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), também é conhecida como Cromatografia Líquida de Alta Velocidade, ou de Alta Pressão ou de Alto Desempenho ou ainda de Alta Performance, mas o termo HPLC, do inglês High Pressure Liquid Chromatography, é o mais utilizado e aceito pela comunidade científica. Seu uso ficou mais evidente a partir da década de 70, pois o avanço tecnológico da época proporcionou a sofisticação dos equipamentos cromatográficos e o desenvolvimento de acessórios que ampliaram a aplicabilidade desta técnica fazendo com que análises de amostras complexas como sangue, urina, alimentos, fármacos e combustíveis se tornassem rotineiras.

A diversidade desta técnica está relacionada aos vários mecanismos, como por exemplo, partição, adsorção, troca iônica, bioafinidade e exclusão por tamanho que governam as separações em cromatografia líquida de alta eficiência. A troca da fase móvel e da fase estacionária controlam o tipo de mecanismo adotado (JARDIM; COLLINS; GUIMARÃES, 2007).

A separação cromatográfica em HPLC emprega colunas com dimensões pequenas, recheadas de partículas extremamente pequenas e uma fase móvel líquida que elui sobre alta pressão. Tem a capacidade de realizar análises quantitativas em uma grande quantidade de compostos presentes em vários tipos de amostras, numa escala de tempo curto, com alta resolução, eficiência e sensibilidade. Os principais componentes de um sistema HPLC estão descritos no esquema apresentado pela Figura 7. Os componentes envolvidos pela linha tracejada na Figura 7 são os que podem ser aquecidos para melhor o desempenho da análise.

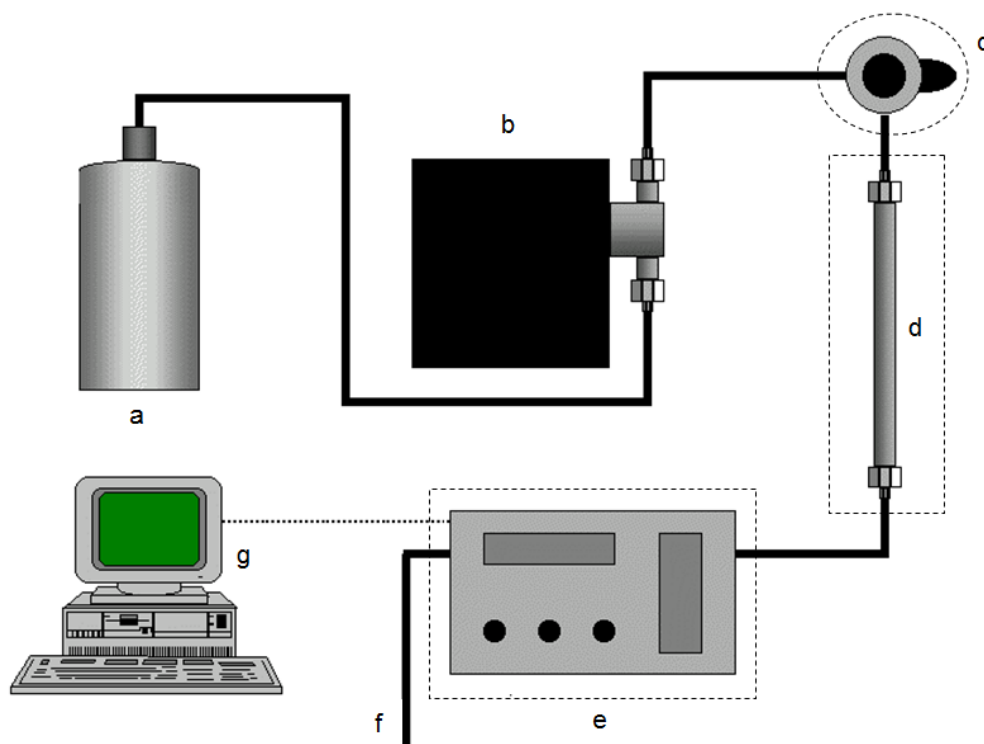


Figura 7 - Esquema de um sistema HPLC. a) reservatório da fase móvel; b) sistema de bombas; c) injetor; d) coluna; e) efluente da coluna; f) detector e g) sistema de aquisição de dados.

De acordo com Lanças (1993) e Jardim et al. (2007), os principais componentes de um sistema HPLC são:

- a) reservatório da fase móvel: é o local onde a fase móvel fica armazenada. Geralmente reservatórios de aço ou vidro são preferíveis, pois os reservatórios de plásticos podem promover difusão dos componentes na fase móvel. Basicamente são empregados dois tipos de bombas, as mecânicas (pistão e seringa) e as pneumáticas;
- b) sistema de bombeamento: são empregadas neste sistema bombas de alta pressão com a função de enviar um fluxo constante de fase móvel para a coluna;
- c) injetor: o sistema de injeção de amostra pode ser aquecido para facilitar a difusão da amostra na fase móvel. Existem dois modos para injeção da amostra, por meio de válvulas manuais e por meio de um sistema de injeção automática;

- d) colunas: componente do cromatógrafo ocupado pela fase estacionária onde de fato ocorre a separação dos elementos. A coluna é considerada o coração de um sistema cromatográfico. A eficiência de uma análise depende da escolha da coluna, do empacotamento, do recheio além das condições de operação. O material que constitui as colunas são inertes, de diâmetro interno uniforme e capaz de suportar altas pressões. O aço inoxidável é o material mais empregado na confecção de colunas. A possibilidade de aquecimento da coluna, assim como no caso do injetor, tem a função de diminuir a viscosidade da fase móvel empregada aumentando assim o desempenho da coluna;
- e) efluente da coluna: após passar pela coluna e detector o volume da mistura que sai da coluna é destinado para um reservatório de descarte;
- f) detector: no detector é medida alguma propriedade física ou físico-química do analito que é convertida em um sinal proporcional à concentração do analito. O sinal é emitido assim que o efluente sai da coluna. Existem dois tipos de detectores os universais e os seletivos. Apesar dos universais serem mais procurados os seletivos possui maior detectabilidade. O termo universal para os detectores, talvez não seja muito apropriado uma vez que não existe ainda disponível um detector que possa apresentar resposta para todo tipo de amostra, no entanto existem alguns que apresentam ampla faixa de aplicação. Os detectores ainda podem ser classificados em duas categorias, os que são sensíveis à concentração (produzem um sinal proporcional à concentração da amostra) e os sensíveis à massa (produzem um sinal sensível à velocidade do fluxo de massa). Desse modo, são detectores sensíveis à massa os detectores eletroquímicos, de espalhamento de luz, condutividade e fotocondutividade. Já os detectores de absorvância de luz UV-Vis e infravermelho são sensíveis à concentração. Em HPLC os detectores mais utilizados são: os detectores de absorvância, índice de refração, fluorescência e espalhamento de luz;
- g) sistema de aquisição de dados: o sinal gerado pelo detector é registrado por um microcomputador que armazena todos os dados da análise. A

interpretação do sinal é apresentada no microcomputador na forma de picos, então esse registrador fornece a área de cada pico ou a área total proporcionando maior precisão dos dados. A utilização de um microcomputador como registrador oferece a vantagem, por meio dos softwares, de poder controlar a composição da fase móvel, a vazão das bombas, à injeção da amostras, a temperatura da coluna entre outros parâmetros.

4 OBJETIVOS

Este trabalho trata-se de um estudo desenvolvido sob condições específicas, que procura contribuir com a comunidade científica com novas informações a respeito do comportamento do glifosato, quando aplicado em áreas de recuperação de mata ciliar próximo à corpos d' água.

4.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo avaliar a mobilidade e o potencial risco ambiental decorrente do emprego de glifosato, em capina química, para erradicar a vegetação herbácea indesejável presente em áreas degradadas, previamente ao plantio de espécies nativas na microbacia do Ribeirão Fartura, localizada no município de Paraibuna-SP, a fim de promover, em longo prazo, a recuperação dessas áreas.

Ao término do estudo, os resultados apresentados fornecerão subsídios para a extensão do projeto de recuperação da mata ciliar em outras localidades do Estado de São Paulo.

4.2 Objetivos específicos

- determinar a concentração de glifosato em amostras de águas, solos e sedimentos, decorrente das atividades de capina química;
- avaliar a degradação do glifosato por meio da concentração do seu principal metabólito (AMPA) nas matrizes investigadas.
- investigar os parâmetros físico-químicos (fósforo total e dissolvido, ferro, alumínio, pH, carbono orgânico total e dissolvido, fração mineral, nitrato, CTC, condutividade, temperatura oxigênio dissolvido) que possam influenciar a mobilidade do glifosato no ambiente.

5 EXPERIMENTAL

A parte experimental do trabalho refere-se à caracterização das áreas utilizadas para realização da amostragem (delimitação dos pontos de coleta, coleta e preservação das amostras) e dos procedimentos utilizados nas determinações dos parâmetros analíticos.

5.1 Local de estudo

A área de estudo é composta por duas propriedades rurais pertencentes a microbacia do Ribeirão Fartura. A bacia Hidrográfica do Ribeirão Fartura está situada no município de Paraibuna na região Leste do Estado de São Paulo, no Alto do Rio Paraíba, na escarpa da Serra do Mar, onde, do encontro das águas do Rio Paraitinga com as do Rio Paraibuna, se forma o Rio Paraíba do Sul. No caminho do Litoral Norte, a 634 m do nível do mar nas coordenadas geográfica: latitude 23°23'10" S e longitude 45°39'44" W, Paraibuna apresenta um clima de montanha de verões brandos e inverno seco. A superfície do município é de 809,79 km², dos quais 784,79 km² são área rural e os 25 km² restantes são área urbana. Limita-se ao Norte pela cidade de Jambeiro; ao Sul, por Caraguatatuba, ao Leste por Redenção da Serra e Natividade da Serra, e, a Oeste por Salesópolis e Santa Branca (Figura 8).



Figura 8 - Localização do município de Paraibuna - SP.

O relevo da região está assentado sobre o Planalto Atlântico Paulista (Planalto Paraitinga/Paraibuna), apresentando domínios geomorfológicos dos morros altos alongados, cuja altimetria varia de 800m a 1200m e as declividades dominantes variam de 20% a 30%. Predominam os tipos de solos Cambissolos e os Litólicos, que apresentam relevo mais acentuado e ondulado com alto grau de fraturamento e vegetação de porte baixo a médio. A parte sul do município de Paraibuna está assentada na região de Mata Atlântica do Parque Estadual da Serra do Mar, apresentando assim relevo acidentado com níveis topográficos de 1100 a 1300 m. A paisagem florestal original, entretanto, foi transformada em uma paisagem pastoril, na qual predominam as espécies vegetais introduzidas para o pastoreio devido ao desmatamento intenso na década de 1950 para construção de barragens na região (AB'SÁBER, 1975).

5.2 Metodologia de amostragem

Para realização do experimento foram selecionadas duas propriedades rurais, a Área 1 definida pela coordenada de referência LON: 45° 41' 58" LAT: 23° 27' 18" e a Área 2 LON: 45° 40' 45" LAT: 23° 26' 46". A Figura 9 indica as regiões de recuperação da mata ciliar, a área de mata ciliar nativa e a hidrografia da região da Área 1 e Área 2.

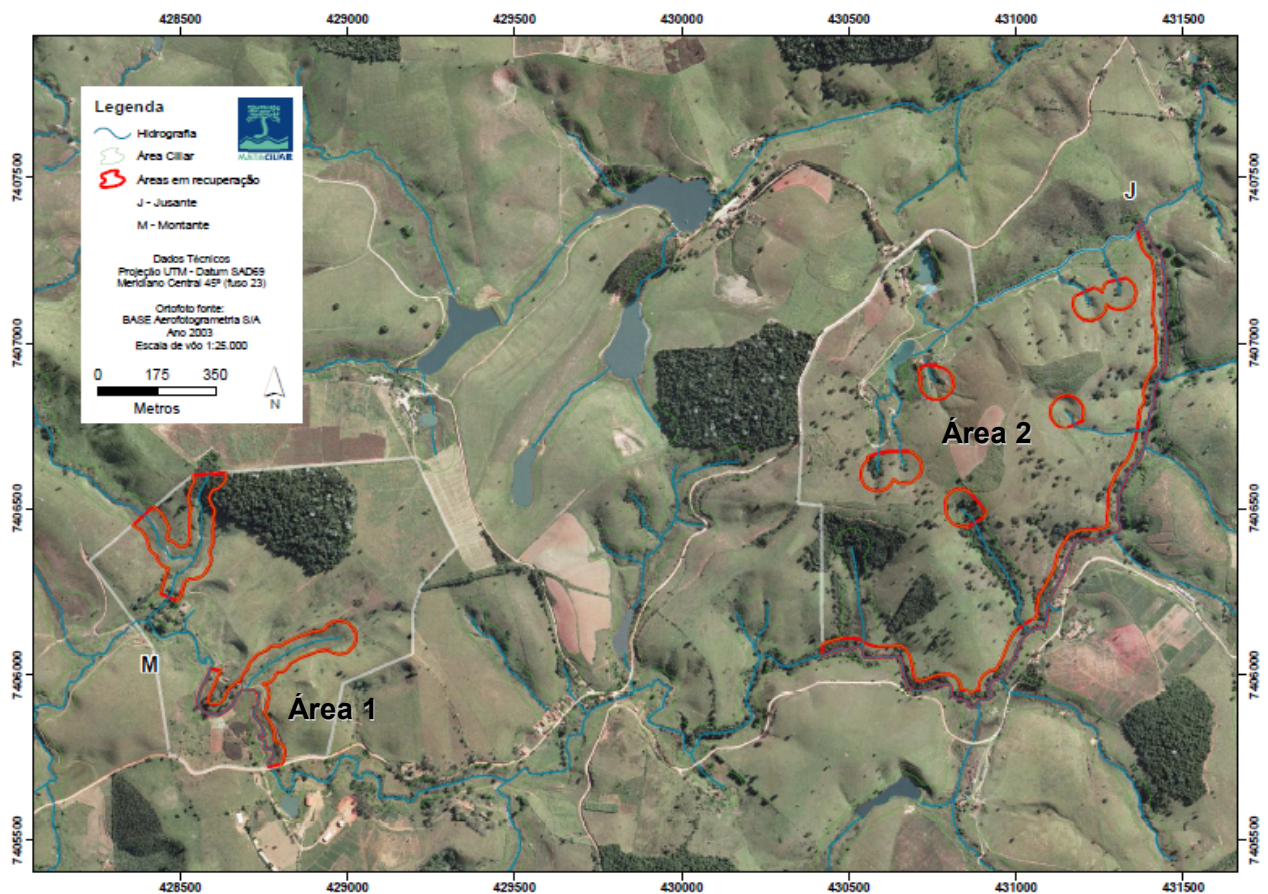


Figura 9 - Fotografia panorâmica das áreas onde foi desenvolvido o projeto, as regiões em vermelho representa os locais de recuperação da mata ciliar e em azul está representado os corpos d'água da microbacia Ribeirão Fartura.

As duas áreas não apresentam atividades agrícolas intensas e são ocupadas principalmente com pastos sem muita arborização, relevo ondulado, poucas regiões de floresta nativa e corpos d' água estreito e raso. As Figuras 10, 11 e 12 fornecem uma noção do relevo e os locais de uma das áreas de coleta das amostras.



Figura 10 - Local de coleta do ponto M3 (Área 1).



Figura 11 - Local de coleta do ponto J3 (Área 1).



Figura 12 - Vista do relevo da região (Área 2).

A Área 1 e a Área 2 receberam três aplicações de glifosato pré-estabelecidas e efetuadas ao longo do ano de 2009. As datas em que se procederam as aplicações foram: 25/03/09, 24/06/09 e 06/11/09. As aplicações atenderam três zonas previamente definidas pelo PRMC em áreas de proteção permanente (APPs), sendo que cada uma dessas zonas foram demarcadas em diferentes afluentes do Ribeirão Fartura. Essas áreas foram utilizadas para coletas de amostras de águas, sedimentos e solos. A Figura 13 mostra os indivíduos devidamente equipados com EPI (Equipamento de Proteção Individual) aplicando o glifosato.



Figura 13 - Aplicação do herbicida sob condições apropriadas de segurança.

A capina química foi sugerida para eliminar as plantas daninhas nas margens dos corpos d' água, para posterior reflorestamento com espécies nativas, devido ao seu aspecto econômico favorável, além do relevo das áreas que não possibilitam a prática da capina manual ou mecânica, como mostrado na Figura 14.



Figura 14 - Área de relevo acidentado (Área 1).

Os pontos de coleta selecionados para a amostragem foram fixados à montante e à jusante dos corpos d'água adjacentes a Área 1 e a Área 2, compreendendo 16 pontos para amostras de águas; 15 pontos para sedimentos e 12 pontos para amostras de solos. A Figura 15 mostra os 7 pontos de coleta os quais efetuaram-se as amostragens das matrizes investigadas pertencentes à Área 1, e também as áreas de recuperação da mata ciliar e as regiões onde houve aplicação do glifosato. A Figura 16 refere-se à Área 2 e mostra os 9 pontos onde as amostras foram coletadas bem como as áreas de recuperação da mata ciliar e as regiões onde houve aplicação do glifosato.

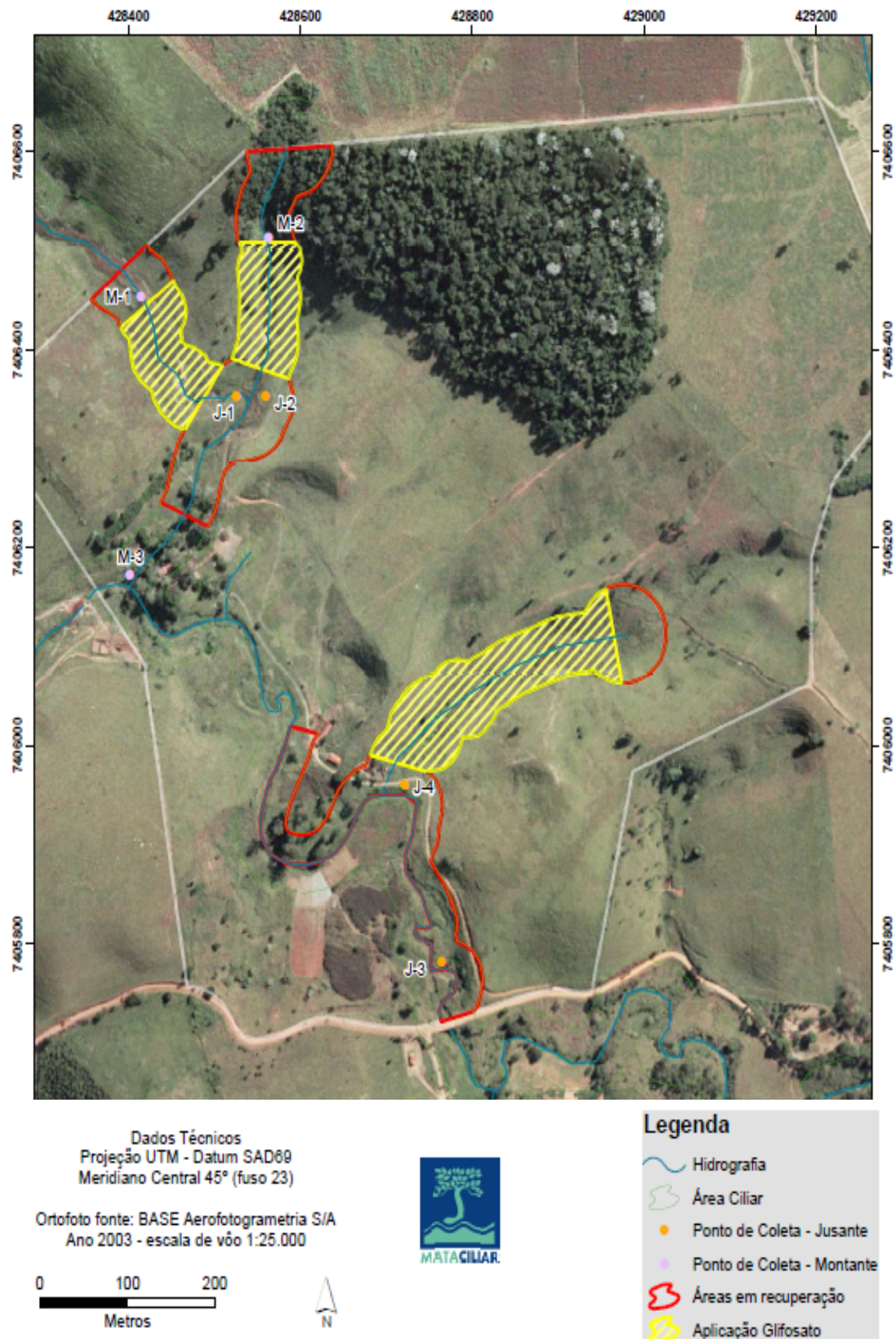


Figura 15 - Área 1: locais de aplicações do herbicida, áreas de recuperação da mata ciliar e pontos de coleta à montante (M) e à jusante (J) dos locais de aplicação.

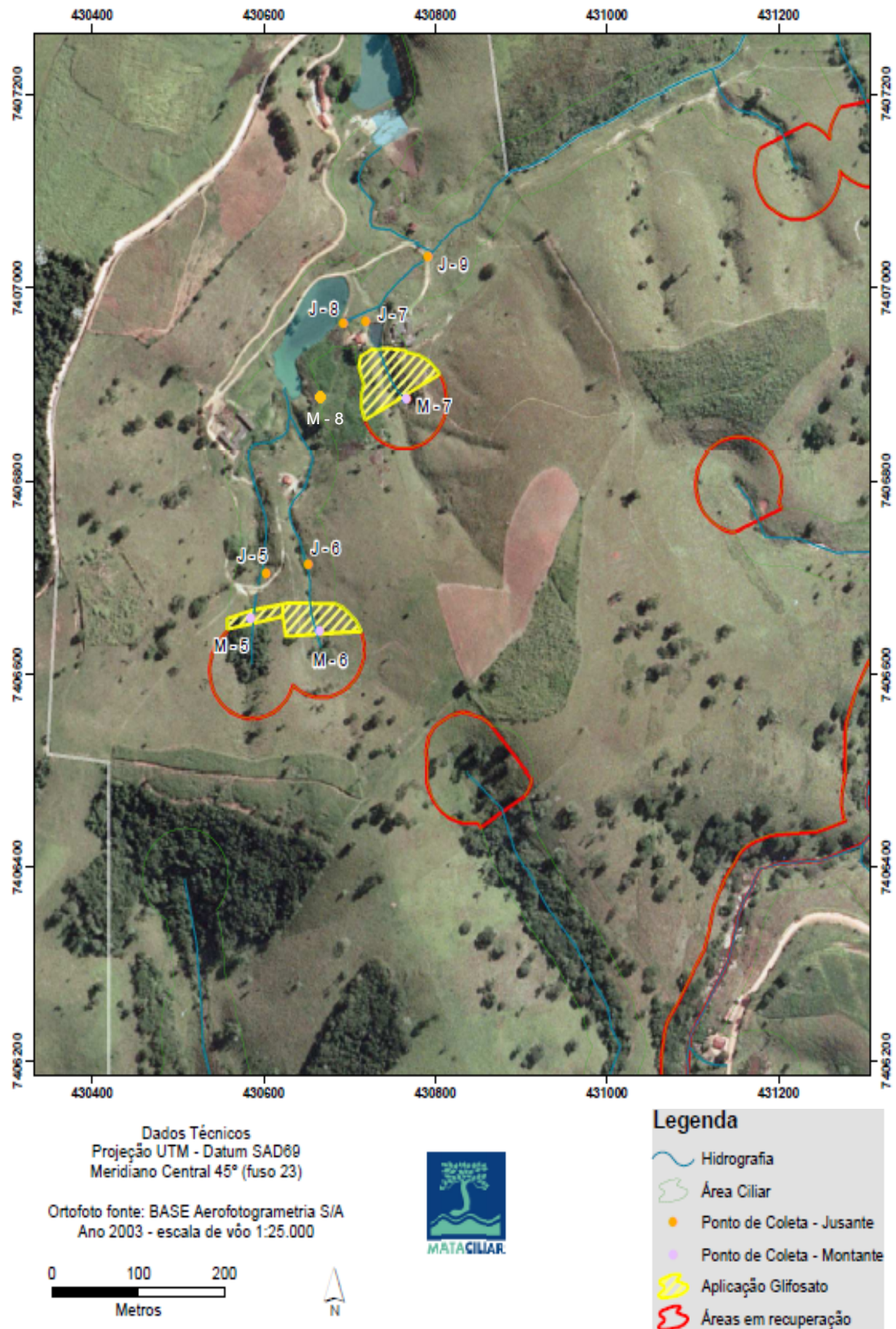


Figura 16 - Área 2: locais de aplicações do herbicida, áreas de recuperação da mata ciliar e pontos de coleta à montante (M) e à jusante (J) dos locais de aplicação.

A amostragem foi realizada entre março e novembro de 2009, e o cronograma de coleta está representado no Quadro 4. Foram investigadas as matrizes de solo, águas superficiais e sedimentos das zonas as quais receberam as três aplicações do glifosato.

Quadro 4 - Representação das 10 campanhas de coletas realizadas entre março e dezembro de 2009.

Amostragem		Amostras		
Cronologia *	Campanhas	Solos	Águas superficiais	Sedimentos
d-1 (testemunho)	1	12	16	15
d0	Primeira aplicação (25/03/2009)			
d+2 **	2	0	16	15
d+5 **	3	0	16	15
d+15 **	4	0	16	15
d+30	5	0	16	15
d+90	6	0	16	15
d+91	Segunda aplicação (24/06/2009)			
d+95 **	7	0	16	15
d+120	8	0	16	15
d+225	9	0	16	15
d+226	Terceira aplicação (06/11/2009)			
d+231 **	10	0	16	15
TOTAL		12	160	150

* O cronograma refere-se ao dia da primeira aplicação de herbicida, chamado de “d 0”, onde “d” significa dia. As demais datas “d+n” refere-se aos “n” dias do “d 0” (d+2, por exemplo, significa 2 dias após o d 0 ou dia em que ocorreu aplicação).

** Campanhas que devem ser substituídas por campanhas realizadas caso ocorra chuva.

Foram investigadas as matrizes de solo, águas superficiais e sedimentos das zonas as quais receberam as três aplicações do glifosato.

5.2.1 Amostragem de solos

Os locais fixados para coletas das amostras de solo compreenderam duas linhas paralelas eqüidistantes, à margem direita e margem esquerda dos corpos d’água. Para cada linha foram definidos 6 pontos, totalizando 12 amostras. Em cada ponto foi coletada aproximadamente 1kg de solo com auxílio de um pá, na profundidade de 0 a 20 cm e armazenadas em recipientes adequado (caixas de papelão) para amostras de solos, a Figura 17 registra o momento da coleta da amostra de solo referente ao ponto J2. As amostras foram preservadas à temperatura a 4°C logo após serem coletas, e mantidas sob refrigeração em freezer a – 10 °C até o momento das análises em laboratório.



Figura 17 - Coleta de amostra de solo no ponto J2 (Área 1).

No laboratório todas as amostras de solos foram submetidas a um pré-tratamento. Primeiramente foram secas ao ar, seguida pela desagregação dos grãos com auxílio de um pistilo de borracha em um almofariz de cerâmica. Na sequência foram peneiradas através de uma peneira com abertura de 2 mm e por fim quarteadas.

As amostras de solos foram investigadas em uma situação (testemunho, ver Quadro 3) a qual precedeu a primeira aplicação do glifosato. Essa postura foi adotada a fim de estudar as características físico-químicas do solo, como por exemplo, pH, fração mineral, concentração de fósforo total, concentração de ferro e alumínio para ter uma noção de como o glifosato se comportaria diante das características apresentadas do solo da região.

5.2.2 Amostragem de sedimentos

Áreas de deposição de sedimentos no fundo dos leitos dos mananciais foram avaliadas em campo para servir de ponto amostral. Tomou-se três amostras por ponto de coleta, nas áreas de aplicação do herbicida, na profundidade de 0 a 20 cm as quais, foram transferidas para frascos de polietileno com capacidade de 100 mL

(ver Figura 18), previamente descontaminados em laboratório. As amostras foram armazenadas e mantidas sob refrigeração à temperatura de 4°C logo após a coleta e submetidas a refrigeração em um freezer a -10°C até o momento das análises.



Figura 18 - Coleta de amostra de sedimento no ponto J2 (Área 1).

5.2.3 Amostragem de águas superficiais

Foram coletadas amostras de água em pontos a montante e a jusante das áreas de aplicação do glifosato nos mananciais estudados. Em cada ponto coletou-se 500 mL de amostra, em frascos de polietileno previamente descontaminados em laboratório com ácido nítrico diluído, e ambientado nos locais de coleta. A Figura 19 mostra a coleta de amostra de água em determinado ponto.



Figura 19 - Coleta de amostra de água superficial no ponto J2 (Área 1).

Para cada ponto foram coletadas 4 réplicas sendo que para cada réplica utilizou-se dois frascos de amostras, um destinado a análise do glifosato e AMPA e o outro para análises dos parâmetros físico químicos.

Nos frascos coletados para análise de glifosato e AMPA, foram adicionados 100 mg L^{-1} de tiosulfato de sódio para eliminação de cloreto, conforme recomendado por “Standard Methods for Examination of Water and Wastewater”. Para a determinação de todos os parâmetros, as amostras foram filtradas através de papel qualitativo para remoção de impurezas que poderiam interferir nas determinações.

A investigação dos parâmetros físico químicos escolhidos nas amostras de águas, além de fornecer subsídios para compreender a dinâmica do glifosato nesta matriz, serviu também como parâmetro, para avaliar a qualidade dos mananciais adjacentes às áreas tratadas com o glifosato. Dessa forma, ao final da capina química os riscos ambientais inerentes à utilização deste composto poderiam ser determinados.

5.3 Materiais e métodos

➤ Equipamentos e materiais

- Balança analítica - SCIENTEC AS 210 com precisão de 0,0001g;
- Balança eletrônica - DENVER INSTRUMENT COMPANY 400 XE séries, de prato externo, precisão 0,01 g;
- Mesa Agitadora TECNAL;
- Oxímetro – (YSI INCORPORATED YELLOW SPRIGS 55-12 FT);
- TOC-V_{CPH} modelo SSM-500^a - SHIMADZU;
- Sistema HPLC modelo LC-10AVP equipado com detector de UV-Vis SPD-10VP – SHIMADZU;
- Estufa – QUIMIS;
- Agitador – QUIMIS;
- Espectrofotômetro de emissão atômica – THERMO JARREL ASH, modelo Iris/Ap Duo;
- Espectrofotômetro – FENTO 600 PLUS;
- Espectrofotômetro - HACH[®] DR/2500;
- Sistema purificador de água Millipore-Multi-Q;
- pHmetro – pHmeter Tec-2- TECNAL;
- Bloco digestor;
- Membrana acetato de celulose (0,45 µm/47 mm) – SARTORIS BIOLAB PRODUCTS;
- Peneiras granulométricas (2,00 – 0,062 mm) – SOLOTEST;
- Mesa agitadora com movimento circular horizontal.
- Vidraria comumente disposta num laboratório de Química analítica;

➤ Padrões e solventes

- Glifosato (Sigma-Aldrich);
- Ácido aminometilfosfônico (Sigma-Aldrich)
- Ácido fosfórico (Sigma);
- Metanol (Tedia – grau HPLC);

- Ácido acético glacial (Sigma);
- Água Mili-Q-Sistema Milipore.
- Ácido sulfúrico (Synth);
- Ácido nítrico (Quemis);
- Peróxido de hidrogênio (Synth);
- Reagente Nitrover 3 (HACH®);
- Reagente Nitrover 6 (HACH®).
- Ácido clorídrico (Quemis)
- Hidróxido de amônio (Synth)

Todas as soluções utilizadas para as determinações de todos os parâmetros, foram preparadas com reagentes de grau analítico e com água ultra-pura. A água ultra-pura é obtida através de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore-Multi-Q) até apresentar condutividade $0,054 \mu\text{S cm}^{-1}$ a 25°C . Quanto ao destino dos resíduos gerados no decorrer das atividades realizadas, ficou sob responsabilidade da Comissão de Segurança do IQ, sendo esta responsável pela destinação final dos resíduos gerados nesta unidade. Já para os resíduos gerados de metanol para limpeza da coluna cromatográfica e a fase móvel $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{H}_3\text{PO}_4$, foram encaminhados ao Laboratório de Resíduos Químicos da Universidade de São Paulo (USP) do Campus de São Carlos/SP, para devido tratamento.

5.4 Determinações dos parâmetros físico-químicos

Os parâmetros físico-químicos determinados nas amostras de solos, sedimentos e águas superficiais, são os que influenciam a adsorção ou dessorção do glifosato e do AMPA no ambiente.

5.4.1 Águas superficiais

Os parâmetros físico-químicos investigados para as amostras de águas superficiais foram: fósforo total; fósforo dissolvido; carbono orgânico total; carbono

orgânico dissolvido; pH, além do próprio glifosato e de seu principal metabólito o AMPA.

5.4.1.1 Determinações de fósforo total e fósforo dissolvido

Para determinação do fósforo total, empregou-se o método espectrofotométrico do azul de molibdênio (AMERICAN..., 2005). Segundo o procedimento, 5,0 mL da amostra foram adicionadas a 10,0 mL de uma solução de uso (50,0 mL ácido sulfúrico 98% (m/m)+ 15,0 mL molibdato de amônio 0,03 mol L⁻¹ + 30,0 mL ácido ascórbico 0,02 mol L⁻¹ + 5,00 mL tartarato de antimônio e potássio 0,04 mol L⁻¹). Aguardou-se 10 minutos para o desenvolvimento da cor, e em seguida obteve-se o sinal analítico em um espectrofotômetro no comprimento de onda em 680 nm.

O procedimento para determinação de fósforo dissolvido foi realizado de maneira idêntica ao procedimento utilizado para o fósforo total, sendo que nesse procedimento realizou-se a filtração das amostras através de uma membrana 0,45 µm por meio de filtro à vácuo acoplado a uma bomba, antes da quantificação.

5.4.1.2 Determinação de nitrato

O nitrato foi determinado segundo a metodologia descrita no Handbook HACH® DR/2500 *Laboratory Spectrophotometer*. Para este procedimento 25,0 mL da amostra de água superficial foram acondicionadas em provetas, previamente descontaminadas, seguida da adição do reagente HACH® *NitraVer 6*. Agitou-se a mistura vagarosamente durante 3 minutos. Na sequência, outro reagente HACH® *NitraVer 3* foi adicionado, e aguardou-se 2 minutos para que ocorresse a reação. Por fim, uma alíquota de 10,0 mL foi transferida para cubeta do espectrofotômetro e obteve-se o sinal analítico correspondente.

5.4.1.3 Determinações de carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD)

As medidas de carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD) foram realizadas em um analisador de carbono orgânico total Shimadzu TOC-VCPH, fundamentado na oxidação de substâncias orgânicas a temperaturas elevadas (680 °C).

O procedimento para determinação de COT e COD foi semelhante, diferenciando somente na filtração através de uma membrana 0,45 µm para as determinações de COD.

5.4.1.4 Temperatura, pH, condutividade e oxigênio dissolvido

Os parâmetros físico-químicos: temperatura, pH, condutividade e oxigênio dissolvido foram determinados *in situ* com o auxílio de um oxímetro/termômetro. Já as medidas de pH e condutividade foram efetuadas mediante o uso de um pHmetro e condutivímetro, respectivamente, dispostos num local apropriado próximo aos pontos de coleta.

5.4.1.5 Determinações de glifosato e AMPA

As determinações do glifosato e AMPA, em todas as matrizes estudadas, foram realizadas no Laboratório de Química Ambiental da USP, campus de São Carlos.

Para a determinação do glifosato e de seu principal metabólito (AMPA) utilizou-se método proposto por Silva (2009), em que a quantificação destes compostos é efetuada por meio de um sistema HPLC/UV sem etapa prévia de clean-up e sem derivatização, com injeção direta das amostras em HPLC.

Optou-se pela utilização deste método, devido ao elevado número de amostras e principalmente, por ser uma alternativa rápida, simples e menos onerosa às determinações de glifosato e de AMPA .

Nas condições experimentais utilizadas por este método os limites de detecção e quantificação do equipamento para o glifosato foram de $9,93 \mu\text{g L}^{-1}$ e $30,10 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente e para o AMPA $10,00 \mu\text{g L}^{-1}$ e $30,30 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Para os estudos de recuperação foram utilizadas soluções padrão de glifosato nas concentrações: $50 \mu\text{g L}^{-1}$, $300 \mu\text{g L}^{-1}$ e $500 \mu\text{g L}^{-1}$. Amostras foram fortificadas com soluções nestas três concentrações, seguida da adição de H_3PO_4 até $\text{pH} = 2,00$. Posteriormente, as amostras foram injetadas diretamente no HPLC. A recuperação obtida variou de 86 a 114,8 %. De acordo com a EPA (Environmental Protection Agency) valores adequados de recuperação estão entre 70 a 120%.

A construção da curva analítica foi estabelecida por meio do preparo de cinco soluções em água nas concentrações 50, 75, 150, 300 e $500 \mu\text{g L}^{-1}$ de um padrão de glifosato e de AMPA. O comportamento da curva mostrou-se linear no intervalo de 50 a $500 \mu\text{g L}^{-1}$.

As amostras foram analisadas em um cromatógrafo líquido da marca Shimadzu com unidade de bombeamento de solvente modelo LC-10AVP equipado com detector UV-Vis modelo SPD-10VP. Coluna para HPLC: coluna de troca aniônica PARTISIL 10SAX com 250 mm de comprimento e 4,6 mm de diâmetro interno preenchida com partículas de $10\mu\text{m}$. A eluição foi feita utilizando tampão de KH_2PO_4 com adição de ácido fósfórico (85%), como fase móvel, em um sistema isocrático com vazão $2,3 \text{ mL min}^{-1}$, com um volume constante de injeção em $20 \mu\text{L}$, temperatura da coluna fixada em 25°C e a detecção realizada no comprimento de onda fixado em 195 nm.

Para a determinação de glifosato e AMPA, as amostras foram primeiramente acidificadas com ácido fosfórico (85%) até atingir um valor de $\text{pH} = 2,00$. Na sequência, filtrou-se as amostras através de uma membrana de $0,45 \mu\text{m}$ de diâmetro com auxílio de filtro à vácuo acoplado a uma bomba de sucção para acelerar a filtração. Por fim, as amostras foram analisadas por HPLC, sendo que cada amostra foi injetada 5 vezes no cromatógrafo.

5.4.2 Solos

Os parâmetros de interesse investigados para as amostras de solos foram: capacidade de troca catiônica (CTC), fósforo total, pH, fração mineral, ferro e alumínio. Além da determinação do próprio glifosato e do seu principal metabólito (AMPA).

5.4.2.1 Determinação de fósforo disponível

A determinação de fósforo disponível nas amostras de solo, foi realizada segundo a metodologia de análises de fertilidade de solos descrita em Raij et al. (2001), em que consiste na utilização de resina de troca aniônica para promover a troca dos íons do solo para a resina, obtendo-se um extrato. Em seguida 4,0 mL desse extrato foi diluído com 16,00 mL de 1 L de solução estoque de molibdato, composta por: 0,03 mol L⁻¹ de ácido ascórbico + 0,008 mol L⁻¹ de tartarato de antimônio e potássio + 230 mL de H₂SO₄. 98% (m/m) + 50,00 mL molibdato de amônio 0,03 mol L⁻¹). Por fim, empregou-se o método espectrofotométrico do azul de molibdênio com comprimento de onda em 680 nm para quantificação do fósforo.

5.4.2.2 Ensaio granulométrico

O ensaio granulométrico foi realizado em cinco etapas: (1) preparo das colunas; (2) pipetagem; (3) lavagem da areia; (4) pesagem do material retido nas formas de alumínio; (5) peneiramento (VETORI, 1969).

(1) 50,00 g da amostra seca foram transferidas para um almofariz e pulverizadas com o auxílio de pistilo de borracha juntamente com 30,00 mL de água destilada e 1,0 mL de NH₄OH com teor de 25% NH₃. Na seqüência, transferiu-se a solução para provetas com capacidade de 1000 mL, e completou-se o volume com água destilada;

(2) em seguida, agitou-se a coluna com o auxílio de agitador mecânico durante 30 segundos e iniciou-se a pipetagem de acordo com valores de tempo e profundidade estabelecidos. Ao término da pipetagem uma alíquota de 20,00 mL foi transferida para formas de alumínio, previamente pesadas e em seguida submetidas à secagem completa em estufa com temperatura de 60 ° C;

(3) o material restante das colunas foi transferido para um funil onde efetuou-se a lavagem em sistema com fluxo contínuo de água para eliminação de argila. O material remanescente foi seco em estufa a 60 ° C;

(4) depois de seco o material foi pesado e o valor da massa foi calculado;

(5) peneirou-se o material por cerca de 10 minutos cada amostra, em uma mesa agitadora contendo 10 peneiras com aberturas de 2,00 mm a 0,001mm, previamente pesadas. Em seguida foram novamente pesadas juntamente com o material retido, determinando-se assim, a massa contida em cada uma das peneiras.

5.4.2.3 Determinação da capacidade de troca catiônica (CTC)

A Capacidade de Troca Catiônica (CTC) das amostras de solos foi determinada de acordo com Jackson (1967), em que 2,50 g da amostra seca foi transferida para erlenmeyers de 125 mL seguida da adição de 25,00 mL de CH₃COOH (1,0 mol L⁻¹). Agitou-se durante 1 hora em uma mesa agitadora orbital. Cessada a agitação, mediu-se o pH da solução em suspensão (pH₁), e o pH da solução de CH₃COOH (pH₂). Então por meio da seguinte equação (I) calculou-se a CTC:

$$CTC = (pH_1 - pH_2) \times 22 \quad (I)$$

onde, 22 é a constante logarítmica.

5.4.2.4 Determinação do pH

Para determinação do pH utilizou-se o procedimento descrito por Raij et al. (2001) no qual 10 cm³ de solo foram transferidos para frascos de plásticos com capacidade de 80 mL. Em seguida, foram adicionados 25,00 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹. Aguardou-se 15 minutos para então agitar a solução em uma mesa agitadora durante 5 minutos. A mistura foi deixada em repouso por 30 minutos efetuando-se posteriormente a determinação do pH

5.4.2.5 Determinações de ferro e alumínio

As concentrações dos metais ferro e alumínio foram determinadas a partir da pesagem de aproximadamente 1,00 g de solo seco e pulverizado, submetido em seguida, à digestão ácida com água régia (1 HNO₃ 65% (m/m): 3 HCl 37% (m/m)) em bloco digestor sob uma temperatura de 160 °C durante 6 horas. Após a digestão, o sobrenadante foi transferido para balões de 100,0 mL e completado o volume com água deionizada. A concentração dos metais foi determinada por Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), Thermo Jarrel Ash, modelo IRIS/AP.

5.4.2.6 Determinações do glifosato e AMPA

Assim como nas amostras de águas superficiais, o estudo de recuperação realizado nas amostras de solo corrobora a justificativa da escolha do método proposto por Silva (2009).

No estudo de recuperação do glifosato em solos utilizou-se três diferentes de concentrações, 1,0 mg L⁻¹, 2,0 mg L⁻¹ e 3,0 mg L⁻¹ em duas frações de solos, uma removida a fração orgânica e a outra ausente da fração inorgânica (silte e argila), pois, tanto a fração orgânica quanto a inorgânica influenciam o comportamento de glifosato nesta matriz. O resultado obtido para recuperação do glifosato para o solo removido da fração inorgânica da fração orgânica foi de 119,17% com coeficiente de variação de 0,14%. Para o solo arenoso, a recuperação obtida foi de 102,25% com coeficiente de variância de 4,40%. Ambos valores determinados de recuperação

estão de acordo com os valores de referencia que a EPA (Environmental Protection Agency) preconiza como valores adequados de recuperação 70 a 120%.

O fluxograma (Figura 20) representa o procedimento realizado para determinação de glifosato e AMPA nas amostras de solos segundo Silva (2009).

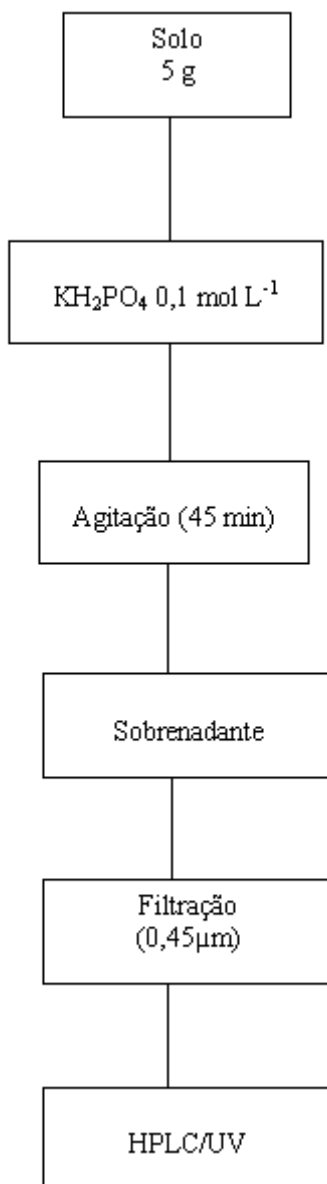


Figura 20 – Fluxograma do tratamento das amostras de solos para determinação de glifosato e de AMP.

SILVA, B. M. **Desenvolvimento de método simples, rápido e sem etapa de clean up para determinação de glifosato em amostras ambientais de água e solo por HPLC/UV-VIS.** 2009. 96 f. Dissertação (Mestrado Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

No procedimento descrito pelo fluxograma para determinação de glifosato e AMPA nas amostras de solos, primeiramente pesou-se 5,00 g de solo seco em estufa a 40 °C durante 24 horas. Em seguida procedeu-se à extração sólido-líquido das amostras, para extração do glifosato e AMPA, com adição de 20,0 mL de uma solução de KH_2PO_4 0,1 mol L⁻¹. A mistura foi agitada durante 45 minutos em uma mesa agitadora programada a efetuar 100 – 200 agitações por minuto. Ao término da agitação, o sobrenadante foi separado e uma alíquota filtrada através de uma membrana 0,45 µm de diâmetro por meio de sistema de vácuo utilizando-se uma bomba acoplada a um filtro. Por fim, as amostras foram analisadas por HPLC acoplada com detector UV-VIS, nas mesmas condições cromatográficas descritas para as amostras de águas superficiais

5.4.3 Sedimentos

Para as amostras de sedimentos, os parâmetros de interesse foram: fósforo total, glifosato e AMPA.

5.4.3.1 Determinação de fósforo total

Para determinação de fósforo total, pesou-se 1,50 g de amostra seca em estufa a 40 °C durante 24 horas, transferindo-as para tubos digestores onde foram adicionados 5,0 mL de H_2SO_4 . 98% (m/m) Os tubos foram acondicionados em bloco digestor, à temperatura de 200 °C, com um gradiente de aproximadamente 50 °C.

Durante o aquecimento no bloco, foram adicionadas alíquotas de 0,50 mL de H_2O_2 29% (m/m) para acelerar a oxidação da matéria orgânica. Após a digestão, o sobrenadante foi transferido para balão volumétrico de 100,0 mL e completado o volume com água deionizada. O parâmetro analítico foi então determinado por Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), Thermo Jarrel Ash, modelo IRIS/AP.

5.4.3.2 Determinações do glifosato e AMPA

Para realizar o procedimento da determinação de glifosato e AMPA, pesou-se 5,00 g de sedimento seco em estufa a 40 °C durante 24 horas. Em seguida procedeu-se à extração sólido-líquido das amostras, para extração do glifosato e AMPA, com adição de 20,0 mL de uma solução de KH_2PO_4 0,1 mol L⁻¹. A mistura foi agitada durante 45 minutos em uma mesa agitadora programada a efetuar 200 agitações por minuto. Ao término da agitação, o sobrenadante foi separado e uma alíquota filtrada através de uma membrana 0,45 µm de diâmetro com auxílio de um sistema de filtração à vácuo. As amostras foram analisadas por HPLC acoplada com detector UV-Vis nas mesmas condições descritas para amostras de solo.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados dos parâmetros analíticos analisados nas amostras de solos, águas superficiais e sedimentos, refletiram o comportamento do glifosato no ambiente em decorrência da capina química.

6.1 Solos

Os dados dos parâmetros analíticos determinados nas amostras de solos, sugerem que o solo da região na qual foi empregado o glifosato, tem tendência de promover a adsorção do glifosato e do AMPA.

6.1.1 Fósforo disponível

A presença de fósforo também é de extrema importância nos processos de adsorção de glifosato e seu principal metabólito em solos, uma vez que a presença de fosfatos inorgânicos pode diminuir a adsorção desses compostos devido a competição entre o grupamento fosforados do glifosato e do AMPA com fosfatos pelos sítios de adsorção do solo (PRATA et al., 2003). A Tabela 3 classifica os teores de fósforo segundo Raij et al. (2001) para solos brasileiros e mostra também os teores de fósforo encontrados nas amostras de solo.

Tabela 2 – Classificação agrônômica dos teores de fósforo presentes nos solos (Raij et al., 2001).

Classificação	Van Raij, B. (2001) (mg dm ⁻³)	Pontos											
		S1D	S1E	S2D	S2E	S4D	S4E	S5D	S5E	S6D	S6E	S7D	S7E
		Concentração de fósforo disponível (mg dm ⁻³)											
Muito Baixo	0 – 2												
Baixo	3 – 5												
Médio	6 – 10			10	8	8	8	7		8	6	8	8
Alto	10 – 20		13						16				
Muito Alto	>20	21											

Fonte: RAIJ, B.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285 p.

Os valores determinados de fósforo disponível nas amostras estudadas são característicos de solos com média concentração de fósforo, com exceção dos pontos S5E, S1E e S1D os quais apresentaram teores de fósforo alto e muito alto, respectivamente, segundo a classificação agronômica de Raij et al. (2001).

Sabe-se que, em solos com altos teores de fósforo a dessorção de glifosato e do AMPA é favorecida devido à competição do grupamento metilfosfônico destes compostos com os íons fosfatos presentes pelos sítios de adsorção específicos existentes no solo. De acordo com Nomura e Hilton (1977) essa competição ocorre de forma significativa somente quando o valor de fósforo presente no solo for superior a 1000 mg dm^{-3} logo, de acordo com os valores determinados para as amostras em estudo o favorecimento da dessorção de glifosato no ambiente, com relação a concentração de fósforo, não é esperado uma vez que os valores de fósforo ficaram entre 7 e 21 mg dm^{-3} .

6.1.2 Capacidade de troca catiônica, ferro, alumínio e pH

As áreas estudadas apresentam características bastante heterogêneas de acordo com relevo, apresentando diferença de nível acentuada. Com relação às características químicas do solo, porém, observou-se maior homogeneidade diante de alguns parâmetros estudados. A Figura 21 mostra as características das 12 amostras de solos, à margem direita “D” e à margem esquerda “E” dos corpos d’água das áreas 1 e 2, com respeito aos seguintes parâmetros: pH, Capacidade de Troca Catiônica (CTC), concentração de ferro e concentração de alumínio.

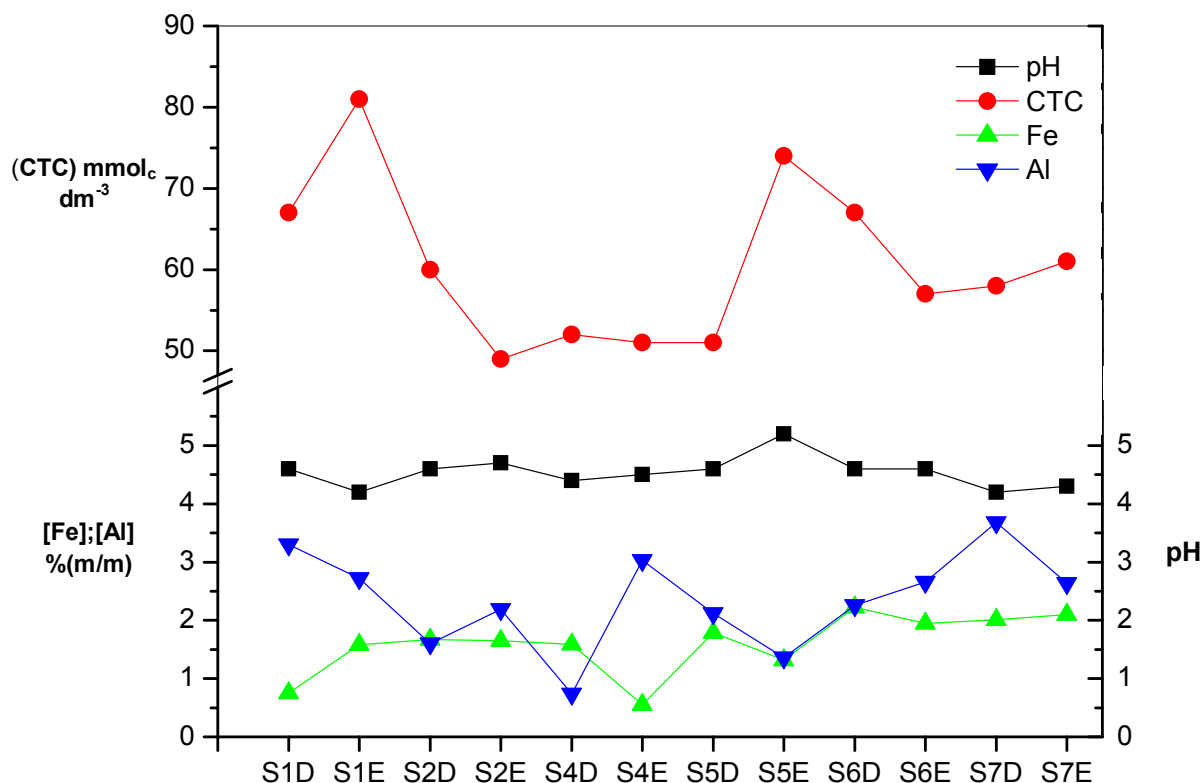


Figura 21 - Caracterização química dos solos (S) estudados nos pontos à margem direita (D) e à margem esquerda (E) dos corpos d'água. Área 1 – S1D,S1E,S2D,S2E,S4D e S4E; Área 2 – S5D,S5E,S6D,S6E,S7D e S7E.

Em solos, de maneira geral, podem ser encontrados valores de pH entre 3,0 e 10,0 com variações típicas para solos brasileiros entre 4,0 e 7,5. Os valores de pH encontrados para as amostras analisadas estão entre 4,2 e 5,2 considerados portanto, como solos ácido. Sabe-se que solos ácidos favorecem a adsorção das moléculas de glifosato e esta diminui com o aumento do pH da solução solo/água.

A menor adsorção em solos básicos é atribuída a um aumento no número de cargas negativas do glifosato, assim como da superfície do solo, resultando em uma maior repulsão eletrostática (MORILLO et al., 2000).

A capacidade de troca catiônica (CTC) pode ser definida como a quantidade de cátions que um solo (ou constituinte do solo) pode reter nas cargas negativas presentes na superfície das partículas. A CTC também está relacionada com a adsorção e dessorção do glifosato e do AMPA no solo sendo que quanto maior for a CTC maior será a adsorção de tais compostos (TONI et al., 2006).

De acordo com Mello et al. (1983) valores de CTC menores que 50 mmol_c dm⁻³ são considerados baixos e valores entre 51 – 150 mmol_c dm⁻³ médios valores de

CTC. Dessa forma, os valores obtidos: 49 – 81 $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$, são característicos de solos com média capacidade de troca catiônica. Assim, as amostras de solo investigadas neste trabalho, segundo os valores de CTC, apresentam pouca influência na adsorção do glifosato e AMPA.

De acordo com a literatura, o glifosato é um ácido orgânico encontrado na forma de um sal, na forma desprotonada. Assim, na presença de matéria orgânica como os ácidos húmicos, pode apresentar baixa adsorção no solo, visto que os ácidos húmicos apresentam cargas negativas devido à presença de hidrogênios ionizáveis dos seus grupos carboxílicos e fenólicos que podem interagir com o glifosato e o AMPA por meio de força eletrostáticas, pois ambos também possuem grupos ionizáveis. (AMARANTE JUNIOR et al., 2002b, b; YAMADA; CASTRO, 2007; PICOLLO et al., 1996; PRATA, 2000). Portanto, os valores médios de CTC determinados nas amostras de solos e como consequência a fraca influência na adsorção do glifosato e do AMPA, pode estar relacionada a uma possível repulsão das cargas negativas do glifosato e do AMPA com as cargas negativas oriundas da matéria orgânica presente no solo.

Mecanismos de sorção podem ocorrer simultaneamente em moléculas orgânicas. No caso do glifosato, os grupos funcionais: amino, carboxila e fosforados presentes na molécula, podem ligar-se simultaneamente aos íons metálicos e aos óxidos de ferro, promovendo sua inativação como função herbicida no solo (Mc BRIDE, 1994).

A adsorção de glifosato em solos pode ocorrer também devido à presença de óxidos de ferro e alumínio. Nas amostras estudadas observaram-se valores para concentração de ferro variando entre 0,75 - 2,22 %, já para a concentração de alumínio os valores variaram entre 0,74 – 3,68 %. Um estudo realizado por Gerritse et al. (1996) mostrou que solos onde os teores de ferro e alumínio foram maiores que 1%, o glifosato e AMPA ficam imobilizados, pois são adsorvidos fortemente pelos óxidos desses metais.

Assim, os teores encontrados nas amostras de solo para estes metais, mesmo sendo considerados baixos, podem contribuir de maneira significativa na adsorção do herbicida e seu metabólito, diminuindo assim sua mobilidade no ambiente estudado. Apenas nos pontos S1D e S4D foram encontrados valores abaixo de 1% para ferro e no ponto S4D para alumínio.

6.1.3 Análise granulométrica

A Figura 22 refere-se ao ensaio granulométrico, obtido nas amostras de solo.

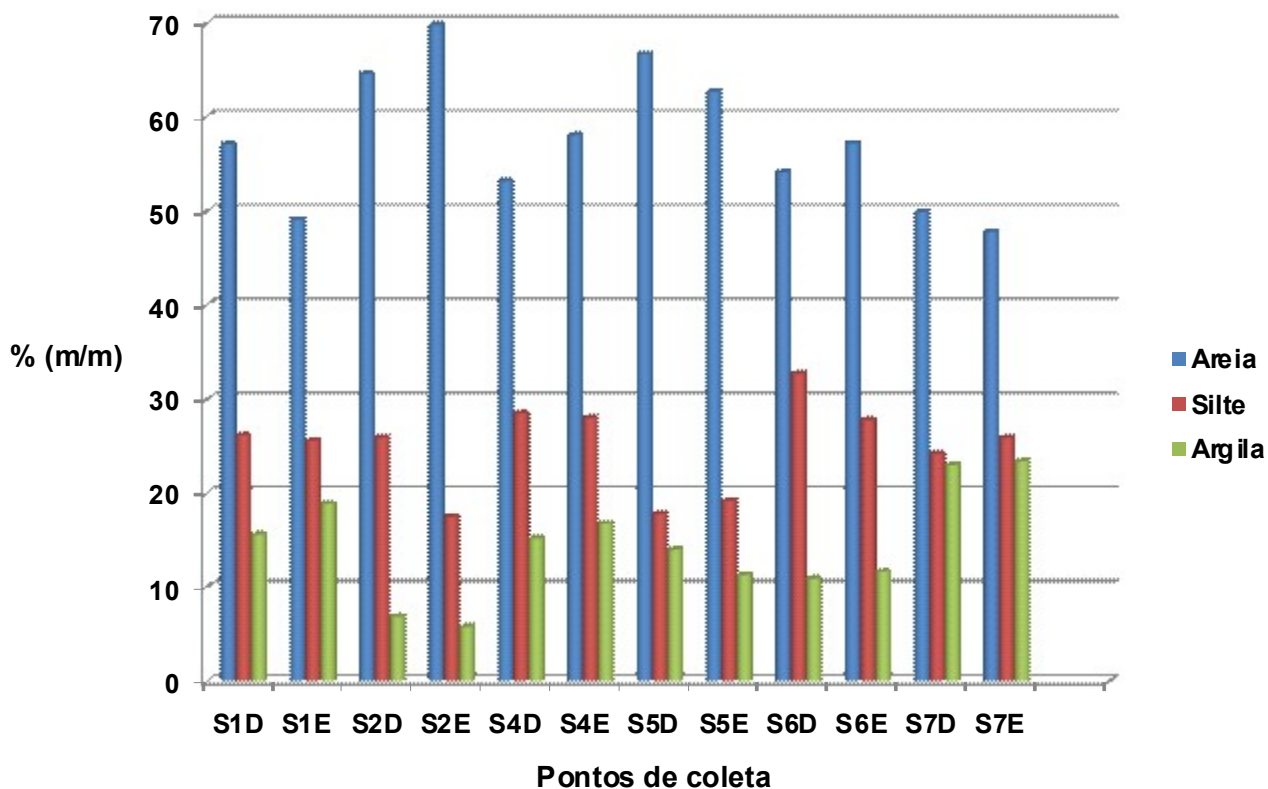


Figura 22 – Gráfico dos teores das frações argila, silte e areia das amostras de solo por ponto de coleta.

Diante do gráfico apresentado na Figura 21, a maioria das amostras de solo contém a fração areia como predominante, com exceção das amostras S7E e S7D, as quais as frações silte e argila foram equivalentes. O erro do não fechamento do ensaio granulométrico (balanço de massas) é comum quando o método de pipetagem e peneiramento são utilizados, e segundo Silva e Toledo (1997) tal erro pode ser em consequência de vários fatores, como por exemplo, a pipetagem da fração fina (silte e argila) ou até mesmo a perda de material. De acordo com o estudo realizado pelos autores, o erro do fechamento do balanço de massa foi de até 5% nas amostras analisadas.

Existem diversas formas de classificação textural do solo dentre elas estão: a representação gráfica, a escala textural e o agrupamento. A maioria das classificações de textura adotadas utiliza a representação gráfica por meio do triângulo equilátero, chamado de triângulo textural (TT), proposta pelo Departamento

de Agricultura dos E.U.A, como sendo a mais empregada nos laudos técnicos que trabalham com levantamento de dados de solos (MEDINA, 1975). A Tabela 2 mostra a classificação textural e o balanço de massas das amostras de solos de acordo com a classificação proposta pelo triângulo textural (TT).

Tabela 3 - Classificação textural e balanço de massa das amostras de solos.

PONTOS	AREIA (%)	SILTE (%)	ARGILA (%)	Balanço de massa (%)	Classificação (TT)
S1D	57,1	26,2	15,6	98,9	Franco arenoso
S1E	49,1	25,6	18,9	93,6	Franco arenoso
S2D	64,6	25,9	6,9	97,1	Franco arenoso
S2E	69,8	17,5	5,8	93,1	Franco arenoso
S4D	53,2	28,5	15,2	96,9	Franco arenoso
S4E	58,1	24,5	16,8	99,4	Franco arenoso
S5D	66,7	17,8	14	98,5	Franco arenoso
S5E	62,7	19,2	11,3	93,2	Franco arenoso
S6D	54,1	32,7	10,9	97,7	Franco arenoso
S6E	57,2	27,8	11,7	96,7	Franco arenoso
S7D	49,9	24,2	23	97,1	Franco argilo arenoso
S7E	47,8	25,9	23,4	97,1	Franco argilo arenoso

Fonte: MEDINA, H. P. Classificação textural. In: MONIZ, A. C. (Coord.). **Elementos de pedologia**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1975. Cap. 3. p. 21-28.

O fato de a fração areia ter sido a fração mineral predominante nas amostras de solos, diante da análise granulométrica realizada (ver Figura 20) a classificação textural mostrou que a maioria das amostras foram classificadas como franco arenosas, sendo que apenas duas delas (S7D e S7E) foram consideradas franco argilo arenosas.

Sabe-se que a composição mineralógica básica da argila são os óxidos de alumínio e óxidos de silício e que os cátions destes metais, principalmente o alumínio, influenciam a adsorção de glifosato e AMPA nos solos. Entretanto, com a análise granulométrica observou-se que a fração argila não apresentou grande

representatividade na constituição das amostras de solos o que sugere pouca contribuição para a adsorção do glifosato bem como de seu metabólito (AMPA).

6.1.4 Glifosato e AMPA

Glifosato e AMPA não foram detectados nas amostras de solo investigadas antes das aplicações do glifosato, garantindo assim que a possível presença destes compostos nas outras matrizes (água e sedimento) seria decorrente apenas da aplicação de glifosato na área estudada.

Cabe esclarecer que as áreas que serviram para o estudo não são locais de atividade agrícola, entretanto a verificação de uma possível ocorrência de resíduos de glifosato e AMPA foi necessária para assegurar a contribuição da capina química.

6.2 Águas superficiais

De acordo com o decreto firmado pelo governo do Estado de São Paulo nº 10.755 de 22/11/77, o Ribeirão Fartura e seus efluentes estão enquadrados como corpos d' água de classe 1 (SÃO PAULO, 1977). Para esta classe específica, a Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005 estabelece a que são destinadas essas águas:

- ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
- à proteção das comunidades aquáticas;
- à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA no 274, de 2000;
- à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e
- à proteção das comunidades aquáticas em terras indígenas.

6.2.1 Temperatura, pH, condutividade e oxigênio dissolvido

Os valores de pH obtidos não apresentaram grande variação, estando entre 5,33 e 7,27. Esse intervalo de pH é comumente encontrado em águas naturais (pH 6,00 – 9,00) para corpos d'água de classe 1 segundo a Resolução N° 357, de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA).

Os valores obtidos para condutividade e temperatura, não sofreram grandes variações, contudo possuem pouca influencia na adsorção e dessorção de glifosato e AMPA em águas.

Os valores determinados, nas amostras de águas superficiais investigadas, de temperatura, condutividade e oxigênio dissolvido estão apresentados no apêndice. Uma vez que não sofrerão variação significativa, e por não influenciarem, nos valores determinados, a adsorção e dessorção do glifosato e do AMPA.

6.2.2 Fósforo total e fósforo dissolvido

As concentrações de fósforo total e fósforo dissolvido ficaram abaixo do limite de detecção do método empregado ($0,125 \text{ mg L}^{-1}$) para a maioria das amostras investigadas, estes alores estão apresentados em várias tabelas no apêndice. Apenas nas amostras coletadas no ponpto J9 nas datas 05/11 e 11/11 encontrou-se 0,135 e $0,72 \text{ mg L}^{-1}$ de fósforo total e dissolvido respectivamente (ver apêndice). As baixas concentrações de fósforo total encontradas em quase totalidade dos pontos, inferem que este parâmetro tem pouca influencia na adsorção e sorção do glifosato e AMPA, nas águas dos mananciais em estudo.

Cabe ressaltar que nas áreas de estudo, apesar de serem consideradas áreas rurais, há ocorrência de residências, principalmente no ponto de coleta J9, onde pôde ser observado com frequência o despejo de efluentes domésticos nos corpos d' águas próximos. Assim, a presença de fósforo em maior concentração no ponto J9 pode estar relacionada a este fato.

6.2.3 Carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD)

A origem de grande parte da matéria orgânica determinada nas águas nos mananciais em estudos é proveniente da decomposição das plantas aquáticas presentes no local.

Os resultados determinados da concentração de carbono orgânico total (COT) e carbono orgânico dissolvido (COD), estão apresentados nas Figuras 23 e 24, respectivamente. Os valores determinados para carbono orgânico total variaram entre 0,85 e 484,65 mg L⁻¹ sendo que os maiores valores foram encontrados no ponto J9 nos dias 05/nov e 11/nov.

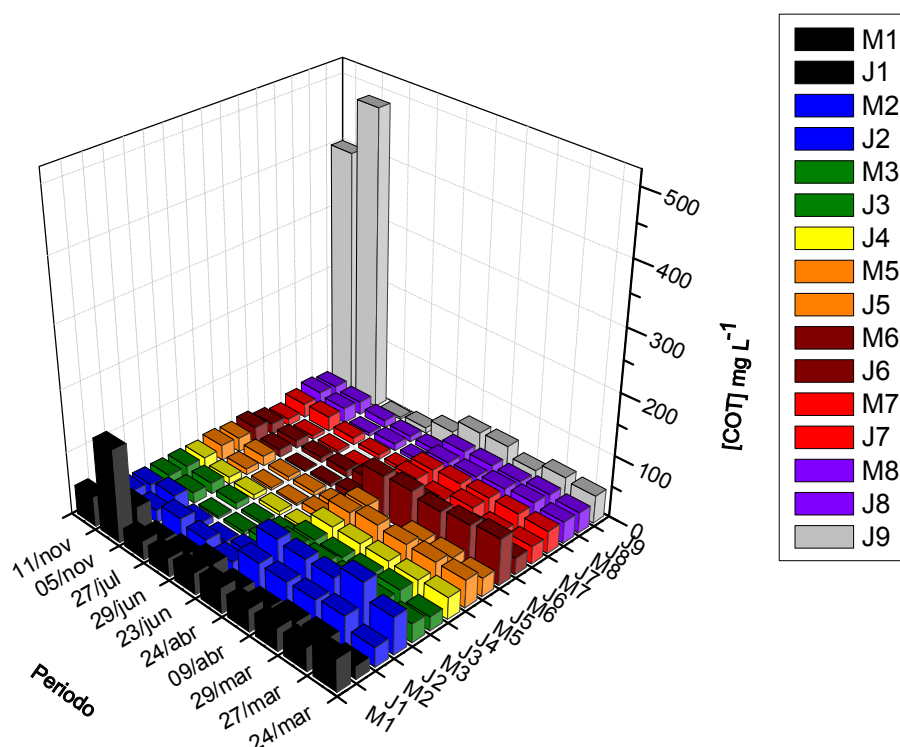


Figura 23 - Concentração de carbono orgânico total em águas superficiais nos pontos estudados à montante (M) e à jusante (J). Área 1 – M1, J1, M2, J2, M3, J3 e J4; Área 2 M5, J5, M6, J6, M7, J7, M8, J8 e J9.

Os valores de carbono orgânico dissolvido determinados nas amostras de águas superficiais ficaram entre 0,20 e 167,5 mg L⁻¹. Novamente as maiores concentrações foram observadas no ponto J9 nos dias 05/nov e 11/nov.

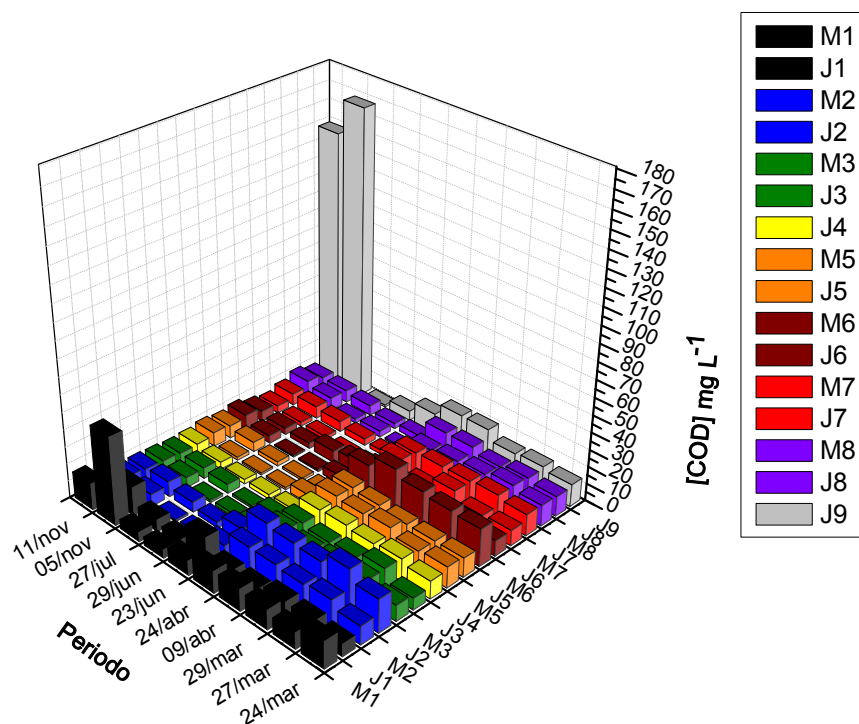


Figura 24 - Concentração de carbono orgânico dissolvido em águas superficiais nos pontos estudados à montante (M) e à jusante (J). Área 1 – M1, J1, M2, J2, M3, J3 e J4; Área 2 – M5, J5, M6, J6, M7, J7, M8, J8 e J9.

É importante salientar que, de maneira geral, não se observou aumento significativo nas concentrações de carbono orgânico total e dissolvido nas coletas realizadas em condições de pós chuva: 29/mar, 24/abr, 29/jun e 11/nov.

A concentração de matéria orgânica está relacionada à solubilidade do oxigênio na água, uma vez que este gás é responsável por sua oxidação em águas naturais. Assim, quanto maior o teor de matéria orgânica (carbono orgânico) menor será a concentração de oxigênio dissolvido, pois este estará sendo consumido na decomposição da mesma. Tal fato pôde ser observado no ponto J9 onde nos dias 05/nov e 11/nov encontrou-se os maiores valores de carbono orgânico total e dissolvido bem como os menores valores para oxigênio dissolvido 0,50 e 0,71 mg L⁻¹ respectivamente.

Assim como ocorreu com os valores de fósforo determinados no ponto J9, os altos valores de carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD), e a baixa concentração de oxigênio dissolvido (ver apêndice), tem como consequência o descarte de efluentes domésticos. Desse modo, há um aporte de material orgânico para os mananciais, que em algumas coletas ficou mais evidente devido a ocorrência de chuva, como por exemplo, a coleta realizada em 11/nov e em outros

casos, o despejo de efluentes domésticos pode ter sido mais intenso em datas distintas, como o caso da coleta realizada em 05/11.

6.2.4 Nitrato

A concentração de nitrato encontrada na maior parte das amostras também esteve abaixo do limite de detecção do método ($0,20 \text{ mg L}^{-1}$). A Figura 25 apresenta as concentrações de nitrato determinadas.

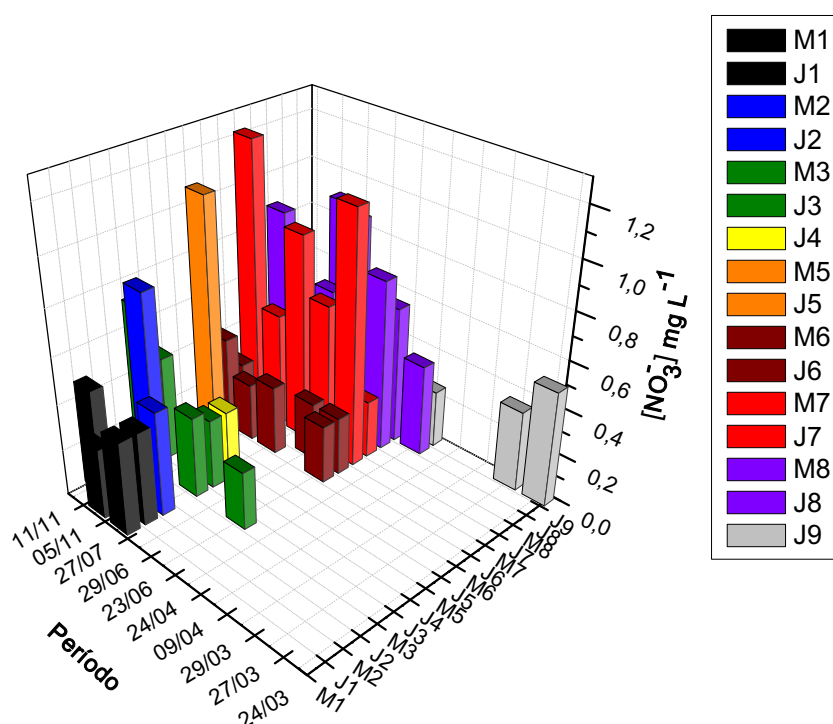


Figura 25 - Concentração de nitrato nas amostras de águas superficiais nos pontos estudados à montante (M) e à jusante (J). Área 1 – M1, J1, M2, J2, M3, J3 e J4; Área 2 – M5, J5, M6, J6, M7, J7, M8, J8 e J9.

Nos pontos onde as concentrações de nitrato foram determinadas, os valores encontrados estiveram entre $0,25$ e $1,2 \text{ mg L}^{-1}$. Maiores concentrações de nitrato foram observadas no ponto M7 $1,10 \text{ mg L}^{-1}$ (23/06); $0,90 \text{ mg L}^{-1}$ (27/07); $1,20 \text{ mg L}^{-1}$ (11/11).

Novamente, cabe revelar que assim como o ponto J9, o ponto M7 é próximo à residencias e que a explicação para os altos valores de nitrato observados neste ponto, deve-se ao fato da ocorrência de descarte de efluentes domésticos.

As baixas concentrações de nitrato sugerem que tal parâmetro tem pouca influência nos processos de adsorção e dessorção do glifosato e AMPA nas amostras estudadas.

6.2.5 Glifosato e AMPA

Ao término das três aplicações do herbicida, 25/03/09, 24/06/09 e 06/11/09, e das respectivas análises das matrizes investigadas não identificou-se glifosato em nenhuma amostra de água, porém, em alguns pontos detectou-se a presença de AMPA, seu principal metabólito. Tais concentrações não foram quantificadas, uma vez que ficaram abaixo do limite de quantificação do equipamento ($LQ = 30,1 \mu\text{g L}^{-1}$).

A ocorrência de AMPA em alguns pontos de coleta em concentrações inferiores ao LQ ($30,3 \mu\text{g L}^{-1}$) do método empregado pode ser justificada com base no comportamento do herbicida no ambiente.

A identificação de AMPA nas amostras de águas superficiais ocorreu apenas nos pontos à jusante: J1 (23/jun), J3 (29/jun), J6 (29/jun) e J8 (29/jun;27/jul) nas amostras coletadas há 88, 94 e 122 dias, respectivamente, após a primeira aplicação do herbicida. Os compostos não foram mais identificados a partir da coleta de 27/jul, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 - Identificação da presença do metabólito AMPA nas amostras de águas superficiais nos pontos de coleta referente às 10 campanhas.

DATAS	PONTOS DE COLETA															
	M1	M2	M3	M5	M6	M7	M8	J1	J2	J3	J4	J5	J6	J7	J8	J9
24/mar																
25/MAR (1° APLICAÇÃO)																
27/mar																
29/mar <i>pós-chuva</i>																
09/abr																
24/abr <i>pós-chuva</i>																
23/jun																
26/JUN (2° APLICAÇÃO)																
29/jun <i>pós-chuva</i>																
27/jul																
05/nov																
06/NOV (3° APLICAÇÃO)																
11/nov <i>pós-chuva</i>																

A coloração vermelha o quadro indica os pontos, à montante (M) e à jusante (J), onde Identificou-se presença do composto AMPA.

Concentrações mais altas de glifosato e AMPA são normalmente encontradas em solos devido à alta capacidade de adsorção desses compostos. Apenas a aplicação direta do glifosato em águas superficiais poderia ser responsável pela sua ocorrência nesta matriz (AMARANTE JUNIOR et al., 2002b). A ocorrência de chuva, principalmente no período de 29/jun bem como o relevo acidentado, podem ter influenciado a ocorrência do AMPA nas amostras de águas superficiais devido ao escoamento superficial.

6.3 Sedimentos

Nas amostras de sedimentos investigadas não detectou-se glifosato em nenhuma amostra, porém o AMPA foi detectado em algumas amostras. A concentração de fósforo total determinada obteve pouca influencia na mobilidade do AMPA.

6.3.1 Fósforo total

As determinações efetuadas nas amostras de sedimentos relacionadas à concentração de fósforo não mostrou variações significativas após a realização da capina química. Porém, observou-se um aumento na concentração de fósforo em alguns pontos nos quais as coletas foram realizadas em situação de pós-chuva ocorrida em menos de 24 horas. As Figuras 26 e 27 mostram as concentrações de fósforo total encontradas nas Áreas 1 e 2 respectivamente.

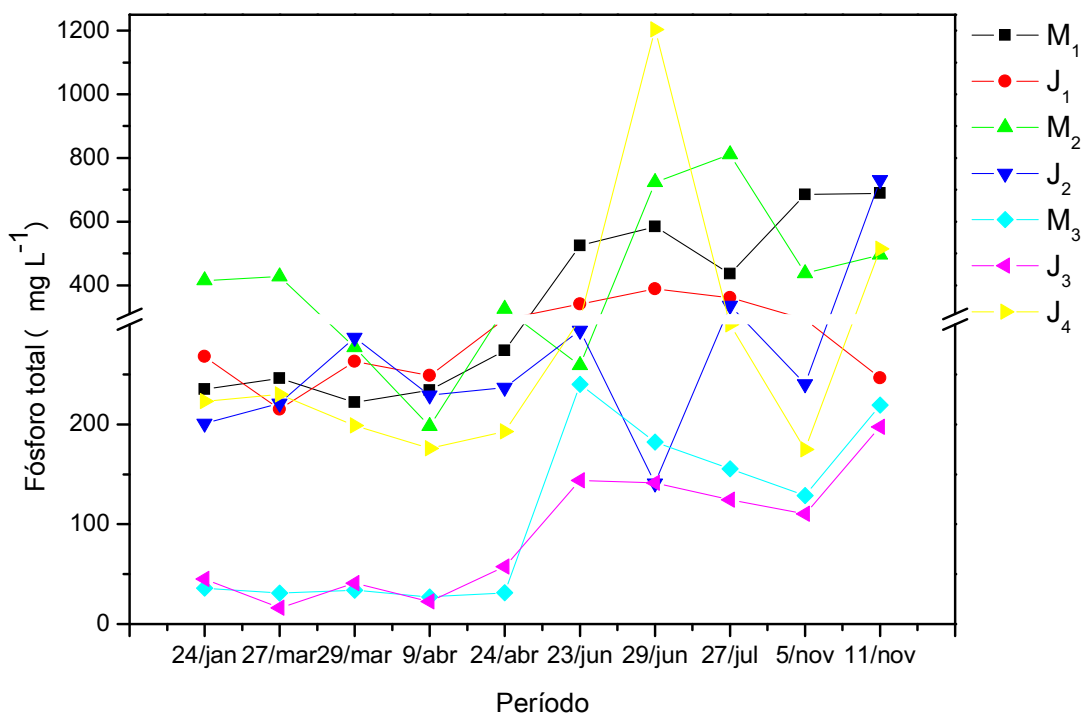


Figura 26 - Concentração de fósforo total (mg L^{-1}) por período (Área 1).

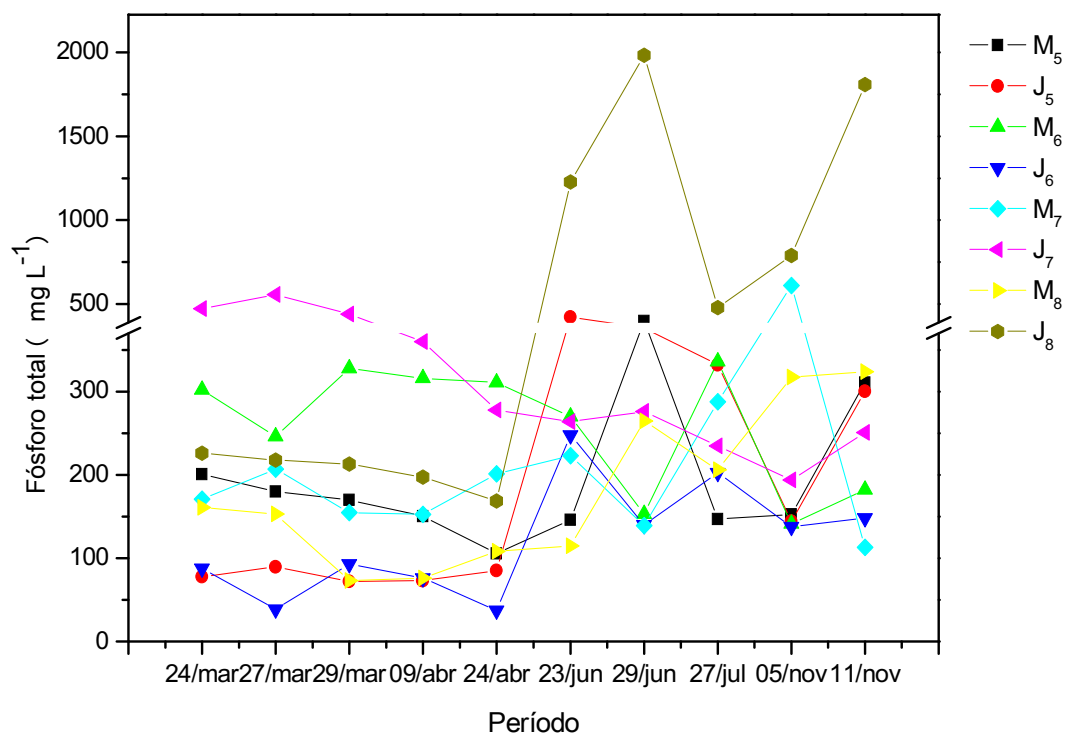


Figura 27 - Concentração de fósforo total (mg L^{-1}) por período (Área 2).

Os pontos M_3 e J_3 (Ribeirão Fartura) apresentaram menores concentrações e os pontos J_4 , M_2 , M_1 maiores concentrações de fósforo total.

Os pontos M_3 e J_3 fazem parte de um mesmo sistema escolhido para amostragem de sedimentos e possuem características bem similares com relação a sua composição granulométrica, diferenciando-se porém dos demais pontos. Tais sedimentos apresentaram granulometria de areia média e areia grossa diferentemente dos demais pontos onde a argila prevaleceu. Sabe-se que existe uma relação entre a concentração de fósforo e a porosidade dos grãos de sedimentos, uma vez que para sedimentos mais porosos (grão finos) a capacidade de adsorção do fósforo com relação aos menos porosos (grãos mais grosseiros) é maior, devido a uma maior relação superfície/volume (SIQUEIRA; PEDROSA, 2010). Assim, as menores concentrações de fósforo encontradas para os pontos M_3 e J_3 pode ser em consequência da porosidade que estas duas amostras apresentam.

Para Gimsing e Boggaard (2001) o fosfato influencia no processo de dessorção do glifosato no solo, uma vez que o processo inverso não ocorre. Cabe lembrar que segundo Gerritse et al. (1996) concentrações de fósforo superiores a 1.000 mg dm^{-3} (1.000 mg L^{-1}) favorecem a competição entre o íons fosfato e o

glifosato pelos sítios de adsorção do solo. Dessa forma, analisando o comportamento do fósforo nas amostras de sedimento e relacionando com o comportamento do glifosato em solos, somente quatro ocasiões apresentaram concentração de fósforo superior a 1.000 mg L^{-1} as quais poderiam, segundo a literatura, provocar a dessorção do glifosato do sedimento. Foram os pontos: J₄ (1.204 mg L^{-1}) em 29/jun; J₄ (1984 mg L^{-1}) em 24/abr e J₈ (1984 mg L^{-1}) em 29/jun e J₈ (1809 mg L^{-1}) em 11/nov.

6.3.2 Glifosato e AMPA

Assim como nas amostras de águas superficiais, o glifosato não foi encontrado nas amostras de sedimentos, diante das condições experimentais empregadas. Quanto à ocorrência do AMPA, tal composto não foi detectado em nenhuma amostra à montante dos pontos de aplicação do herbicida, mostrando que não houve contribuição dos compostos estudados oriundos de atividades agrícolas acima dos mananciais.

Identificou-se o metabólito AMPA nas amostras à jusante, apenas nas coletas efetuadas nos dias 23/jun (88 dias após a primeira aplicação do herbicida), 29/jun e 27/jul (94 e 122 dias, respectivamente, após a primeira aplicação) e deixando de ser detectado nas coletas do dia 05/nov (231 dias após a primeira aplicação), com exceção dos pontos J4 (Área1), J6 e J9 (Área2) onde a presença de tal composto não foi mais identificada a partir do dia 27/jul (122 dias após a primeira aplicação).

As concentrações encontradas não puderam ser determinadas uma vez que ficaram abaixo do limite de quantificação do método proposto para análise LQ ($30,30 \mu\text{g L}^{-1}$). A Tabela 5 exibe as datas nas quais AMPA foi identificado nas amostras de sedimentos investigadas.

Tabela 5 - Identificação da presença do metabólito AMPA nas amostras de sedimentos nos pontos de coleta referente às 10 campanhas.

DATAS	PONTOS DE COLETA														
	M1	M2	M3	M5	M6	M8	J1	J2	J3	J4	J5	J6	J7	J8	J9
24/mar															
25/MAR (1° APLICAÇÃO)															
27/mar															
29/mar <i>pós-chuva</i>															
09/abr															
24/abr <i>pós-chuva</i>															
23/jun															
26/JUN (2° APLICAÇÃO)															
29/jun <i>pós-chuva</i>															
27/jul															
05/nov															
06/NOV (3° APLICAÇÃO)															
11/nov <i>pós-chuva</i>															

A coloração vermelha o quadro indica os pontos, à montante (M) e à jusante (J), onde Identificou-se presença do composto AMPA.

A identificação de AMPA nas amostras já era esperada uma vez que tal composto é produto da degradação do glifosato e apresenta um tempo de meia vida variando entre 119 e 958 dias (SOUZA et al., 2006). É importante ressaltar que na maioria dos pontos à jusante o metabólito deixou de ser identificado em aproximadamente 35 dias depois de ser detectado pela primeira vez nas amostras de sedimentos.

Uma possível justificativa para a não detecção de glifosato e para os baixos valores encontrados para AMPA poderia estar relacionada a alta capacidade de adsorção de ambos os compostos no solo devido a fatores como: troca de ligantes com os óxidos de ferro e alumínio e ligações de hidrogênio com as substâncias húmicas (TONI et al., 2006).

Além disso, uma vez adsorvidos tais compostos podem permanecer como resíduo ligado ao sedimento, o que dificultaria sua extração e quantificação nesta matriz (THOMPSON et al., 1989).

7 CONCLUSÕES

Atualmente é de conhecimento de toda a sociedade a importância da preservação de matas ciliares para a manutenção dos recursos naturais. Muitas áreas a serem recuperadas estão quase que totalmente degradadas apresentando espécies herbáceas indesejáveis o que torna o processo de recuperação oneroso e lento. Dentro desse contexto, a utilização de capina química previamente ao plantio das espécies arbóreas nativas é sugerida como forma de combate e controle de plantas daninhas.

Apesar dos benefícios que a utilização de herbicidas fornece para a agricultura, a utilização imprópria destes, pode acarretar o desequilíbrio nos balanços ecológicos favorecendo o aparecimento de novas pragas; resistência dos organismos aos compostos; problemas de deriva, ou seja, ventos e enxurradas que podem levar esses compostos a outros, ecossistemas e conseqüentemente favorecer a ocorrência de resíduos tóxicos nos alimentos, além de intoxicação nos que o manipulam de maneira inadequada. Assim, a realização de estudos que garantam a aplicação eficiente e segura de herbicidas é de extrema importância ambiental.

Neste trabalho, glifosato não foi detectado nem quantificado, nas condições experimentais empregadas ($LD = 9,93 \mu\text{g L}^{-1}$ e $LQ = 30,10 \mu\text{g L}^{-1}$) em nenhuma das amostras investigadas.

A degradação do glifosato foi observada pela presença do seu principal metabólito (AMPA), em algumas amostras de águas superficiais e sedimentos. O AMPA foi detectado mas não quantificado, uma vez que, as concentrações determinadas foram inferiores ao LD e ao LQ do equipamento, $10,00 \mu\text{g L}^{-1}$ e $30,30 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A detecção do AMPA, tanto nas amostras de sedimentos quanto nas amostras de águas superficiais, começou a ser presenciada a partir de 88 dias após a primeira aplicação do herbicida, e deixou de ser detectado 122 dias após a primeira aplicação.

A ocorrência de AMPA foi mais significativa em amostras de sedimentos do que em amostras de água superficiais. Tal fato pode ser justificado com base no relevo acidentado da região o que facilitou o escoamento superficial do AMPA das áreas onde o glifosato foi aplicado, para os mananciais adjacentes a essas áreas. Uma vez na água, tanto glifosato como AMPA, podem ter sido rapidamente

adsorvidos nas camadas sub-superficiais dos sedimentos devido à grande afinidade pela matéria orgânica aí presente. Dados apresentados na literatura mostram que tal partição pode ocorrer em 14 dias, resultando em um processo de degradação mais lento devido à menor presença de microrganismos (AMARANTE JUNIOR et al., 2002b).

Os dados apresentados neste trabalho, demonstram que é possível a utilização do herbicida glifosato, nas condições operacionais empregadas, para eliminação de plantas indesejáveis, uma vez que as características físico químicas do solo da região em estudo, não favoreceu a dessorção do glifosato e do AMPA, diminuindo assim, a mobilidade destes compostos no ambiente.

A mobilidade do glifosato e do AMPA no ambiente está fortemente relacionada com as propriedades físico químicas do solo, pois dependendo destas propriedades, estes compostos sofrerão diferentes interações na matriz do solo podendo alcançar outros compartimentos ambientais.

Existe uma não concordância entre vários autores sobre quais os fatores mais importantes no processo de adsorção do glifosato e AMPA nos solos, mas há uma convergência de que a fração inorgânica desempenha papel principal. Um dos parâmetros relacionado a fração inorgânica investigada nas amostras de solos, o fósforo, não influenciou a dessorção do glifosato e do AMPA dos sítios de sorção do solo, pois os teores de fósforo total obtidos foram muito inferiores ($<1.000 \text{ mg L}^{-1}$) ao previsto por Nomura e Hilton (1977) para provocar a dessorção.

Assim como nas amostras de solos, nas amostras de sedimentos investigou-se a concentração de fósforo total. Porém analogamente, os valores determinados não provocariam a dessorção do AMPA ou do glifosato, caso este último fosse detectado nas amostras.

Já a concentração de ferro e alumínio, foram maiores de que 1% e para Gerritse et al. (1996), estes valores favorecem a imobilização do glifosato e do AMPA nos solos

Os valores de pH classificaram os solos como solos ácidos e para este tipo de solo, segundo Morillo et al. (2000) a adsorção do glifosato e do AMPA é favorecida. Dessa forma, estes fatores relacionados com a fração inorgânica do solo, podem ter provocado a adsorção do glifosato e do AMPA, porém mesmo adsorvidos estes compostos poderiam ser dessorvidos pela capacidade de troca catiônica do solo caso esta fosse alta. Entretanto, os dados referente a CTC mostram que o solo

estudado apresenta de baixa a média CTC e também uma das frações minerais que aumenta esta capacidade, as argilas, estava ausente na maiorias das amostras verificadas por meio da granulometria.

Portanto, nas amostras de solos investigadas estes parâmetros podem ter dificultado a extração do glifosato e do AMPA impossibilitando assim sua quantificação ou detecção. Vale ressaltar também que de acordo com Mattos et al. (2002) mesmo adsorvidos no solo o glifosato e o AMPA podem ser carregados para um corpo d'água e se depositar nos sedimentos através de escoamento superficial, principalmente pela ação da chuva, o que justifica a presença de AMPA nas amostras de águas superficiais e sedimentos estudados.

Apesar da matéria orgânica desempenhar papel secundário no processo de adsorção do glifosato em solos, seria viável realizar um estudo da interação da matéria orgânica presente neste solo com o glifosato, a fim de verificar a interação das substâncias húmicas com este herbicida uma vez que, em solos nos quais a fração inorgânica não é expressiva, cabe a fração orgânica governar as interações com o glifosato.

Do ponto de vista ambiental, os valores obtidos para alguns parâmetros relacionados à qualidade das águas como, por exemplo: oxigênio dissolvido, condutividade, pH, nitrato e fósforo, investigados neste trabalho, não apresentaram grandes variações ao final da capina química, mostrando que essa prática não proporcionou nenhum risco ao ambiente.

O AMPA e o glifosato apresentam baixa toxicidade e perfis toxicológicos semelhantes (WORLD..., 2003). Relacionando as concentrações de AMPA com a concentração de glifosato permitida pelos órgãos responsáveis pela proteção ambiental, encontramos ao final da atividade de capina química que as concentrações detectadas de AMPA ($<30,1 \mu\text{g L}^{-1}$) estão bem inferiores as concentrações aceitáveis de glifosato estabelecida pela Environmental Protection Agency que é de $700 \mu\text{g L}^{-1}$, e também pela Portaria MS 518 vigorada no Brasil que preconiza $500 \mu\text{g L}^{-1}$ como limite máximo para água potável e pela Resolução N° 357 de 17 de março de 2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) que para águas de classe 1, estabelece o valor de $65 \mu\text{g L}^{-1}$.

Com relação a recuperação da mata ciliar da região em estudo, pôde-se concluir ao final deste trabalho, que a utilização da capina química foi eficiente na eliminação da vegetação indesejável previamente ao plantio de espécies nativas,

uma vez que, depois de aproximadamente uma semana da primeira aplicação do glifosato, foi possível constatar a aparência típica de clorose foliar (amarelamento) seguida de necrose nas plantas. Outros sintomas também foram observados, como por exemplo, o enrugamento e a necrose de meristema e de rizomas, como mostram as figuras 28 e 29, possibilitando assim introdução das mudas de espécies nativas.



Figura 28 – Sinais de necrose nas plantas daninhas após 1 semana de aplicação do glifosato.



Figura 29 – Área tratada com glifosato: clorose foliar seguida de necrose.

As espécies escolhidas para o reflorestamento foram de plantas nativas de ocorrência regional e/ou produtoras de frutos, sementes, castanhas e outros produtos vegetais que não comprometessem as funções ecológicas da região.

As figuras 30 e 31 mostram as mudas de espécies introduzidas após a capina química.



Figura 30 - Espécie nativa introduzida após realização de capina química com glifosato.



Figura 31 - Espécie nativa introduzida após realização de capina química com glifosato.

Cabe salientar aqui a importância da utilização das doses recomendadas pelos fabricantes bem como respeitar os prazos sugeridos para reaplicação de

glifosato e também a utilização e equipamento de proteção individual, garantindo assim a segurança daqueles que o manipulam.

Naturalmente, os recursos naturais devem ser protegidos para as gerações presentes e futuras. A busca de tecnologias menos agressivas ao meio ambiente, como por exemplo, a conservação de florestas nativas, proteção dos cursos d'água, e conservação do solo, são obrigações dos produtores, das instituições de pesquisa e de toda a sociedade.

REFERÊNCIAS

ABREU, A. B. G. et al. Desenvolvimento e validação de métodos de análise de glifosato em grãos de soja. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 5-9, 2008.

AB'SÁBER, A. N. **Formas de relevo**. São Paulo: Edart, 1975. 80 p.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Regulamento Técnico, de 31 de outubro de 2003. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 04 nov. 2003. Disponível em: <www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B5780-1-0%5D.PDF>. Acesso em: 10 jul. 2010.

AGRA, N. G.; SANTOS, R. F. **Agricultura brasileira: situação atual e perspectivas de desenvolvimento**. 2001. Disponível em: <www.gp.usp.br/files/denru_agribrasil.pdf>. Acesso em: 12 jun. 2010.

AGRICULTURA FAMILIAR E AGROECOLOGIA. **Estudos inéditos comprovam efeitos nocivos do herbicida Roundup | CTNBio acelera e flexibiliza regras recém criadas**. 2009. Disponível em: <<http://www.aspta.org.br/por-um-brasil-livre-de-transgenicos/boletim/boletim-437-17-de-abril-de-2009>>. Acesso em: 10 out. 2009.

ALVARENGA, A. P. **Avaliação inicial da recuperação da mata ciliar em nascentes**. 2004. 175 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Florestal) – Departamento de Engenharia, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.

AMARANTE JUNIOR, O. P. et al. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002a.

AMARANTE JUNIOR, O. P. et al. Métodos de extração e determinação do herbicida glifosato: breve revisão. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 420-428, 2002b.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. 4500-P E Ascorbic acid method. In: _____. **Standard methods for the examination of water & wastewater**. 21st ed. Washington, D.C., 2005. p. 4-153/4-155.

ARAÚJO, A. S. F. **Biodegradação, extração e análise de glifosato em dois tipos de solos**. 2002. 63 f. Dissertação (Mestrado Agronomia) - Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

ATKINS, P. W.; JONES, L. L. Ligações químicas. In: _____. **Princípios de química**. Porto Alegre: Bookman, 2001. Cap. 2, p. 181-216.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. Processos em superfícies sólidas. In: _____. **Fundamentos de físico-química**. 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004. v. 3, cap. 28, p. 164-198.

AUDINOS, R. Optimization of solution concentration by electrodialysis application to zinc sulfate solutions. **Chemical Engineering Science**, v. 38, p. 431-439, 1983.

BAIRD, C. Produtos orgânicos tóxicos. In: _____. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p.121-273.

BARBOSA, L .C. A. Átmos, moléculas e ligações químicas. In: _____. **Introdução à química orgânica**. Viçosa: Pearson, 2004. p. 1-31.

BOLOGNESI, C. et al. Gentoxic activity of glyphosate and Its technical formulation roundup. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 45, n. 5, p. 1957-1962, 2003.

BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Lei nº 4771, de 15 de setembro de 1965. Institui o novo código florestal. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 15 set. 1965. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L4771.htm>. Acesso em: 09 dez. 2010.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e da outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 15 abr. 2009.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Sistemas de agrotóxicos fitossanitários**. 2003. Disponível em: <http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/!ap_produto_form_detalhe_cons?p_id_produto_formulado_tecnico=8251&p_tipo_janela=NEW>. Acesso em: 19 jun. 2009.

BROWN, L. R. **Seeds of change**: the green revolution and development in the 1970's. New York: Praeger, 1970. 205 p.

CAMARGO, P. N. **Herbicidas orgânicos**: fundamentos químico-estruturais. São Paulo: Manole, 1986. 275 p.

CARLISLE, S. M.; TREVORS, J. T. Glyphosate in the environment. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 39, p. 409-412, 1988.

CARSON, R. **Silent spring**. 2nd ed. New York: Houghton Mifflin, 1962. 368 p.

CASTELLAN, G. Fenômenos de superfície. In: _____. **Fundamentos de físico-química**. 15. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. v. 1, cap. 18, p. 439-476.

CERDEIRA, L. A.; DUKE, O. S. The current status and environmental impacts of glyphosate-resistant crops: a review. **Journal of Environmental Quality**, v. 35, p. 1633-1658, 2006.

CHENG, H. H. Pesticides in the soil environment: an overview. In: _____. **Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling.** Madison: Soil Science Society of America, 1990. Cap. 1, p. 1-5.

CHRISTOFFOLETI, P. J.; OVEJERO, R. F. L.; CARVALHO, J. C. **Aspectos de resistência de plantas daninhas e herbicidas.** 2. ed. Campinas: Associação Brasileira de Ação à Resistência de Plantas aos Herbicidas, 2004. p. 37-42.

CONCEIÇÃO, M. Z. Segurança na aplicação de herbicidas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DA CIÊNCIA DAS PLANTAS DANINHAS, 23., 2000, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu: Sociedade Brasileira da Ciência das Plantas Daninhas, 2000. p. 49-91.

COX, C. Glyphosate. **Journal of Pesticide Reform**, v. 24, n. 4, p. 10-15, 2004.

DEC, C.; BOLLAG, J. M. Dehalogenation of chlorinated phenols during oxidative coupling. **Environmental Science Technology**, v. 28, p. 448-490, 1994.

DICK, R. E.; QUINN, J. P. Glyphosate-degrading isolates from environmental samples: occurrence and pathways of degradation. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 43, n. 3, p. 545-550, 1995.

ENVIRONMENTAL POLLUTION AGENCY. **Chemical-specific parameters.** Disponível em: <<http://www.epa.gov/oerrpages/superfund/health/conmedia/soil/toc.htm>>. Acesso em: 11 out. 2010.

FENG, J. C.; THOMPSON, D. G.; REYNOLDS, P. E. Fate of glyphosate in a Canadian forest watershed: aquatic residues and off-target deposit assessment. **Journal of Agricultural Food Chemistry**, v. 38, , p.1110-1118, 1990.

FRANCO, J. G. O. **Direito ambiental matas ciliares:** conteúdo jurídico e biodiversidade. Curitiba: Juruá, 2005. 192 p.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE PROTEÇÃO AMBIENTAL HENRIQUE LUIZ ROESSLER. **Efluentes líquidos industriais:** cargas poluidoras lançadas nos corpos hídricos do estado do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 1997. p.145.

GALLI, A. J. B.; MONTEZUMA, M. C. **Alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura.** São Paulo: Acadcom, 2005. 66 p.

GERRITSE, R. G.; BELTRAN, J.; HERNANDES, F. Adsorption of atrazine, simazine, and glyphosate in soil of the Gnangara Mound, Western Australia. **Australian Journal of Soil Research**, n. 34, p. 599-607, 1996.

GIESY, J. P.; DOBSON, S.; SOLOMON, K. R. Ecotoxicological risk for Roundup herbicide. **Review of Environmental and Toxicology**, v. 167, p. 35-120, 2000.

GIMSING, A. L.; BORGGAARD, O. K. Effect of KCl and CaCl₂ as background electrolytes on the competitive adsorption of Glyphosate and phosphate on goethite. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, p. 270-275, 2001.

GLASS, R. L. Adsorption of glyphosate by soils and clay minerals. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 35, p. 497-500, 1987.

GLIFOSATO NORTOX. **Bula**. Disponível em:

<http://www.nortox.com.br/imagens/produtos/glifosato_bula.pdf>. Acesso em: 16 out. 2009.

GRUYS, K. J.; SIKORSKI, A. Inhibitors of tryptophan, phenylalanine, and tyrosine biosynthesis as herbicides. In: SINGH, B. K. (Ed.). **Plant amino acids - biochemistry and biotechnology**. New York: Marcel Dekker, 1999. p. 357-365.

GUSMÃO, L. F. M. **Efeitos do cobre e cromo na comunidade zooplanctônica**: um estudo experimental em mesocosmos. 2004. 268 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

INÁCIO, A. Uso de defensivos bate recorde no país. **Jornal Valor Econômico**, 6 maio 2010. Disponível em: <<http://mpaparana.blogspot.com/2010/05/brasil-e-recordista-mundial-em-consumo.html>>. Acesso em: 25 de out. 2010.

JACKSON, M. L. **Soil chemistry analysis**. New Delhi: India Privatte, 1967. p. 57.

JARDIM, I. C. S. F.; COLLINS, C. H.; GUIMARÃES, F. L. Cromatografia líquida de alta eficiência. In: COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. (Org.). **Fundamentos de cromatografia**. 8. ed. Campinas: Ed. UNICAMP, 2007. Cap. 9, p. 273-397.

KJAER, J. et al. Vadoes zone process and chemical transport: leaching of glyphosate and aminomethylphosphonic acid from Danish agricultural fields. **Journal of Environmental Quality**, v. 34, p. 608-620, 2005.

LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Acta, 1993. 240 p.

LIU, L.; PUNJA, Z. K.; RAHE, J. E. Effect of Phytium spp. and glyphosate on phytoalexin production and exudation by bean (*Phaseolus vulgaris* L.) roots grown in different media. **Physiology and Molecular Plant Pathology**, v. 47, n. 6, p. 391-405, 1995.

MALAVOLTA, E. Noções gerais sobre solo. In: _____. **Manual de química agrícola**. São Paulo : Agronômica Ceres, 1976. Cap. 3, p. 121-156.

MARTIN NETO, L. et al. Interação herbicidas e substâncias húmicas: estudos com espectroscopia e polarografia. In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS, 3., Santa Maria, **Anais...** Santa Maria: Grupo Brasileiro de Substâncias Húmicas, 1999. p. 13-20.

MARTINS, S. V. **Recuperação de matas ciliares**. Viçosa: Aprenda Fácil, 2001. 143 p.

MARTINS JUNIOR, H. **Estudo de determinação de resíduos de glifosato e ácido aminometilfosfônico(ampa) em amostras de soja e água usando cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas em tandem com ionização por electrospray (LC-ESI/MS/MS)**. 2005. 121 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2005.

MATTOS, M. L. T. et al. Monitoramento ambiental do glifosato e do seu metabólito (aminometilfosfônico) na água de lavoura de arroz irrigado. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 12, p. 145-154, 2002.

MEDINA, H. P. Classificação textural. In: MONIZ, A. C. (Coord.). **Elementos de pedologia**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1975. Cap. 3. p. 21-28.

MELLO, F. A. F. et al. **Fertilidade do solo**. São Paulo: Nobel, 1983. 400 p.

McBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York : Oxford University Press, 1994. 406 p.

MIANO, T. M. et al. Infrared and fluorescence spectroscopy of glyphosate-humic acid complexes. **Science of The Total Environmental**, v. 83, p. 123-124, 1992.

MILES, C. J.; LEONG, G. Glyphosate herbicide analysis by liquid chromatography with post-column reaction detection: column comparison and application notes. **Liquid Chromatography, Gas Chromatography North America**, v. 10, p. 452-458, 1992.

MILES, C. J.; MOYE, H. A. Extraction of glyphosate herbicide from soil and clay minerals and determination of residues in soils. **Journal of the Agricultural and Food Chemistry**, v. 36, p. 486-491, 1988.

MONSANTO. **Roundup**: há 30 anos com você no campo. Isso é mais que tradição. É confiança. Disponível em: <<http://www.monsanto.com.br/produtos/agroquimicos/roundup/roundup.asp>>. Acesso em: 10 maio 2010.

MORILLO, E.; UNDABEYTA, C.; RAMOS, A. Glyphosate adsorption on soils of different characteristics: influence of copper addition. **Chemosphere**, v. 40, p. 103-107, 2000.

MORLIER, L. W.; TOMKINS, D. F. Liquid chromatographic determination of glyphosate in water-soluble granular formulations. **Journal of Association Official Analytical Chemists International**, v. 80, n. 3, p. 464-468, 1997.

NOMURA, H. S.; HILTON, H. W. The adsorption and degradation of glyphosate in five Hawaii sugarcane soils. **Weed Research**, v. 17, p. 113-121, 1977.

PICCOLO, A.; CELANO, G.; CONTE, P. Adsorption of glyphosate by humic substances. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 44, p. 2442-2446, 1996.

PIGNATELLO, J. J. Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments. **Soil Science Society of America**, v. 22, p. 45-80, 1989.

PRATA, F. **Comportamento do glifosato no solo e deslocamento miscível de antrazina**. 2002. 122 f. Tese (Doutorado em Agronomia) - Escola Superior de Agricultura Luiz Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2002.

PRATA, F. et al. Degradação e adsorção de glifosato em solos tratados com vinhaça. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p. 217-223, 2000a.

PRATA, F. et al. Influência da matéria orgânica na sorção e dessorção do glifosato em solos com diferentes atributos mineralógicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 24, p. 947-951, 2000b.

PRATA, F. et al. Sorção e dessorção de glifosato em solos com distintos níveis de fósforo. **Scientia Agrícola**, v. 60, n. 1, p. 175-180, 2003.

RAIJ, B. et al. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285 p.

RAMOS, L. S. et al. Impactos da capinas mecânica e química do su-bosque de *Eucalyptos grandis* sobre a comunidade de formigas. **Revista Árvore**, v. 28, n. 1, p. 139-146, 2004.

REZENDE, M. O. O.; JAVARONI, R. C.; LANDGRAF, M. D. Comportamento dos herbicidas atrazina e alaclor aplicados em solo preparado para o cultivo de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 58-64, 1999.

RIZZO, M. R. A recomposição das matas ciliares: um bom exemplo que vem de Pedro Gomes (MS). **Revista Eletrônica da Associação dos Geógrafos Brasileiros**, v. 1, p. 103-125, 2007.

RODRIGUES, B. N.; ALMEIDA, F. S. **Guia de herbicidas**. 5. ed. Londrina: Grafmarke, 2005. 591 p.

RODRIGUES, R. R. Florestas ciliares: uma discussão nomenclatural das formações ciliares. In: RODRIGUES, R. R.; LEITÃO FILHO, H. F. (Ed.). **Matas ciliares**. São Paulo: Ed. USP, 2000. Cap. 6, p. 91-99.

RUTHVEN, D. M. Physical adsorption and the characterization of porous adsorbents. In: _____. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley, 1984. v. 1, cap. 2, p. 29-60.

SANINO, R.; FILAZZOLA, M. T.; VIOLANTE, A. Fate of herbicides influenced by biotic and abiotic interactions. **Chemosphere**, v. 39, n. 2, p. 333-341, 1999.

SÃO PAULO. (Estado). **Decreto n.10.755, de 22 de novembro de 1977**. Dispõe sobre o enquadramento dos corpos de água receptores na classificação prevista no Decreto nº 8.468, de 8 de setembro de 1976, e dá providências correlatas. Disponível em:

<http://www.cetesb.sp.gov.br/licenciamentoo/legislacao/estadual/decretos/1997_Dec_Est_10755.pdf>. Acesso em: 21 abr. 2010.

SILVA, B. C. P. et al. **Efeito da sorção no transporte de contaminantes orgânicos em solos argilosos**. Disponível em:

<www.bibl.it.br/xencita/Artigos/24.pdf>. Acesso em: 05 ago. 2010.

SILVA, B. M. **Desenvolvimento de método simples, rápido e sem estapa de clean up para determinação de glifosato em amostras ambientais de água e solo por HPLC/UV-VIS**. 2009. 96 f. Dissertação (Mestrado Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

SILVA, E. N. et al. Educação para a saúde: o conhecimento como ferramenta de redução dos riscos da exposição ocupacional a agrotóxicos. In: ENCONTRO DE EXTENSÃO DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, 7., 2004, Belo Horizonte. **Resumos...** Belo Horizonte: UFMG, 2004. p. 48-49.

SILVA, I. S.; TOLEDO, M. C. M. Distribuição e fracionamento químico de fósforo em sedimentos do rio Tiête – região de Pirapora do Bom Jesus, SP. **Revista Geochimica Brasiliensis**, v. 11, p. 243-259, 1997.

SILVA, J. M. et al. Agrotóxicos e trabalho: uma combinação perigosa para a saúde do trabalhador rural. **Ciência & Saúde**, v. 10, n.4, p. 891-903, 2005.

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA DEFESA AGRÍCOLA. **Defensivos agrícolas em linha de comercialização**. Santa Maria. 2006. Disponível em:

<<http://www.cesnors.ufsm.br/professores/arci/Defensivos%20Comercializados%20no%20Brasil-2006.xls>>. Acesso em: 25 out. 2010.

SIQUEIRA, E. S.; PEDROSA, P. **Concentrações de fósforo em um testemunho sedimentar**: Lagoa de Cima, Campos, RJ. Disponível em:

< <http://www.seb-ecologia.org.br/viiceb/resumos/1030a.pdf> >. Acesso em: 22 set. 2010.

SMITH, E. A.; OEHME, F. W. The biological activity of glyphosate to plants and animals: a literature review. **Veterinary Human Toxicology**, v. 34, n. 6, p. 531-543, Dec. 1992.

SOUZA, A. P. et al. Respiração microbiana do solo sob doses de glyphosate e de imazapyr. **Planta Daninha**, v. 17, n. 3, p. 13-20, 1999.

SOUZA, T. A. et al. Estudo da recuperação de glifosato e AMPA derivados em solo utilizando-se resinas nacionais. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1372-1376, 2006.

SPADOTTO, C. A. Abordagem interdisciplinar na avaliação ambiental de agrotóxicos. **Revista Núcleo de Pesquisa Interdisciplinar**, 2006. Disponível em: <<http://www.fmr.edu.br/npi/003.pdf>>. Acesso em: 11 set. 2010.

SPRANKLE, P.; MEGGITT, W. F.; PENNER, D. Adsorption, mobility, and microbial degradation of glyphosate in the soil. **Weed Science**, v. 23, n. 3, p. 229-234, 1975.

THOMPSON, D. G. et al. Liquid chromatography method for quantitation of glyphosate and metabolite residues in organic and mineral soils, stream sediments, hardwood foliage. **Journal of the Association Official Analytical Chemists International**, v. 72, p. 355-360, 1989.

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

TONI, L. R. M. et al. Estudo via infravermelho da adsorção de glifosato sobre solos e argilas aquecidos a diferentes temperaturas. In: ENCONTRO REGIONAL DE QUÍMICA DA REGIÃO SUL, 12., 2004, Guarapuava. **Anais...** São Paulo: SBQ, 2004.

VETORI, L. Métodos de análise de solo. **Boletim Técnico**, n. 7, 1969.

WAXMAN, M. **Agrochemical and pesticide safety handbook**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1998. 616 p.

WEED SCIENCE SOCIETY OF AMERICA. **Glycines (G/9) resistant weeds**: by species and country. Disponível em: <<http://www.weedscience.org/Summary/UspeciesMOA.asp?lstMOAID=12>>. Acesso em: 28 out. 2010.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental Health Criteria 9: DDT and derivatives**. Geneva, 1979. 273 p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Glyphosate environmental health criteria**. 1994. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/glyphosampasum.pdf>. Acesso em: 2 ago. 2010.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Glyphosate and AMPA in drinking-water**. 2003. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/glyphosampasum.pdf>. Acesso em: 23 fev. 2010.

YAMADA, T.; CASTRO, P. R. Efeitos do glifosato nas plantas daninhas: implicações fisiológicas e agrônômicas. **International Plant Nutrition**, v. 119, p. 5-15, 2007.

APÊNDICE - As Tabelas 1 a 16 apresentam os resultados das análises realizadas em águas superficiais na Área 1 e Área 2

Tabela 1 - Parâmetros físico químicos referentes ao ponto à montante 1 (M1) localizado na Área 1.

Data da coleta	24/03	27/03	29/03 pós- chuva	09/04	24/04 pós- chuva	23/06	29/06 pós- chuva	27/07	05/11	11/11 pós- chuva
Temperatura (°C)	21	20	22	19	19	10	14	16	20	21
Condutividade (µS cm ⁻¹)	58,9	49,3	44,3	57,7	52,2	68,5	57,3	36,9	47,1	43,7
pH	6,28	6,32	6,18	6,35	6,33	6,68	6,65	6,38	6,39	6,21
Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)	50,74	36,37	36,10	35,40	39,40	33,89	29,23	29,21	149,0	47,20
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	15,40	9,31	11,34	12,60	12,39	8,40	4,86	5,43	51,30	15,32
Nitrato (mg L ⁻¹)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,40	0,30	<0,20
Fósforo total (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Fósforo dissolvido (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	5,32	4,92	7,04	5,49	7,34	7,23	6,44	6,01	5,75	4,81
Glifosato (µg L ⁻¹)	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹
AMPA (µg L ⁻¹)	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²

<0,20 - concentração menor que o limite de quantificação do método (0,20 mg L⁻¹)

<0,125 - concentração menor que o limite de quantificação do método (0,125 mg L⁻¹)

ND¹ - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 9,93 µg L⁻¹)

ND² - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 10,00 µg L⁻¹)

D - detectado (concentração maior que o limite de detecção porém menor que o limite e quantificação do equipamento LD = 30,30 µg L⁻¹)

Tabela 2 - Parâmetros físico químicos referentes ao ponto à jusante 1 (J1) localizado na Área 1.

Data da coleta	24/03	27/03	29/03 pós- chuva	09/04	24/04 pós- chuva	23/06	29/06 pós- chuva	27/07	05/11	11/11 pós- chuva
Temperatura (°C)	18	20	23	20	20	10	14	16	19	22
Condutividade (µS cm ⁻¹)	54,4	50,2	49,2	57,1	50,3	57,1	30,9	31,1	25,9	29,4
pH	6,76	6,41	7,01	6,33	6,35	6,87	6,84	6,78	6,30	6,18
Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)	20,07	30,37	27,17	19,43	19,43	31,40	19,02	14,16	40,99	22,98
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	7,10	8,90	9,53	6,50	6,50	15,80	4,96	6,90	16,60	7,30
Nitrato (mg L ⁻¹)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,45
Fósforo total (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Fósforo dissolvido (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	5,97	6,18	7,12	6,88	6,95	8,90	6,44	7,34	6,80	6,29
Glifosato (µg L ⁻¹)	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹
AMPA (µg L ⁻¹)	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	D	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²

<0,20 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,20 mg L⁻¹)

<0,125 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,125 mg L⁻¹)

ND¹ - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 9,93 µg L⁻¹)

ND² - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 10,00 µg L⁻¹)

D - detectado (concentração maior que o limite de detecção porém menor que o limite e quantificação do equipamento LD = 30,30 µg L⁻¹)

Tabela 3 - Parâmetros físico químicos referentes ao ponto à montante 2 (M2) localizado na Área 1

Data da coleta	24/03	27/03	29/03 pós- chuva	09/04	24/04 pós- chuva	23/06	29/06 pós- chuva	27/07	05/11	11/11 pós- chuva
Temperatura (°C)	19	18	21	20	18	12	15	16	19	21
Condutividade (µS cm ⁻¹)	66,6	72,6	60,5	101,5	61,2	72,9	63,1	49,6	47,4	49,4
pH	5,87	5,91	6,01	6,34	5,87	6,46	6,36	5,99	5,81	5,69
Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)	30,36	48,59	44,02	42,55	43,80	17,05	25,33	32,78	19,50	25,25
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	10,43	14,55	12,87	13,90	13,90	5,14	1,95	1,04	6,80	8,35
Nitrato (mg L ⁻¹)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,45	<0,20	<0,20
Fósforo total (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Fósforo dissolvido (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	2,55	3,18	3,56	3,08	2,67	3,40	3,75	3,72	3,70	2,75
Glifosato (µg L ⁻¹)	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹
AMPA (µg L ⁻¹)	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²

<0,20 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,20 mg L⁻¹)<0,125 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,125 mg L⁻¹)ND¹ - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 9,93 µg L⁻¹)ND² - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 10,00 µg L⁻¹)D - detectado (concentração maior que o limite de detecção porém menor que o limite e quantificação do equipamento LD = 30,30 µg L⁻¹)**Tabela 4 - Parâmetros físico químicos referentes ao ponto à jusante 2 (J2) localizado na Área 1**

Data da coleta	24/03	27/03	29/03 pós- chuva	09/04	24/04 pós- chuva	23/06	29/06 pós- chuva	27/07	05/11	11/11 pós- chuva
Temperatura (°C)	20	19	21	19	19	8	14	15	20	21
Condutividade (µS cm ⁻¹)	99,1	112,9	83,4	122,5	60,8	95,8	82,5	47,2	45,1	49,8
pH	6,57	5,54	6,28	5,66	5,88	6,49	6,18	5,95	5,55	5,56
Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)	58,78	83,19	60,81	61,67	64,78	13,29	5,72	8,92	27,89	20,17
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	19,21	25,67	19,42	20,20	21,74	8,72	3,22	5,80	8,70	7,43
Nitrato (mg L ⁻¹)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,85	<0,20
Fósforo total (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Fósforo dissolvido (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	2,51	3,11	2,98	1,96	3,61	2,87	1,24	3,91	2,53	3,81
Glifosato (µg L ⁻¹)	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹
AMPA (µg L ⁻¹)	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²

<0,20 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,20 mg L⁻¹)<0,125 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,125 mg L⁻¹)ND¹ - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 9,93 µg L⁻¹)ND² - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 10,00 µg L⁻¹)D - detectado (concentração maior que o limite de detecção porém menor que o limite e quantificação do equipamento LD = 30,30 µg L⁻¹)

Tabela 5 - Parâmetros físico químicos referentes ao ponto à montante 3 (M3) localizado na Área 1.

Data da coleta	24/03	27/03	29/03 pós- chuva	09/04	24/04 pós- chuva	23/06	29/06 pós- chuva	27/07	05/11	11/11 pós- chuva
Temperatura (°C)	20	20	23	20	18	13	15	17	23	21
Condutividade (µS cm ⁻¹)	64,9	59,2	54,5	73,7	70,2	49,3	79,8	46,3	75,7	72,9
pH	6,51	6,53	6,41	6,46	6,50	6,71	6,67	6,65	6,44	6,31
Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)	29,70	34,22	37,04	37,45	36,20	13,56	5,32	3,40	16,71	20,00
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	9,23	13,12	11,98	10,19	12,07	4,82	2,00	1,40	5,79	6,90
Nitrato (mg L ⁻¹)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,25	<0,20	0,35	<0,20	0,70
Fósforo total (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Fósforo dissolvido (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	5,12	4,18	3,21	3,54	5,34	6,88	5,95	5,71	3,81	3,41
Glifosato (µg L ⁻¹)	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹
AMPA (µg L ⁻¹)	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²

<0,20 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,20 mg L⁻¹)<0,125 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,125 mg L⁻¹)ND¹ - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 9,93 µg L⁻¹)ND² - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 10,00 µg L⁻¹)D - detectado (concentração maior que o limite de detecção porém menor que o limite e quantificação do equipamento LD = 30,30 µg L⁻¹)**Tabela 6 - Parâmetros físico químicos referente ao ponto à jusante 3 (J3) localizado na Área 1.**

Data da coleta	24/03	27/03	29/03 pós- chuva	09/04	24/04 pós- chuva	23/06	29/06 pós- chuva	27/07	05/11	11/11 pós- chuva
Temperatura (°C)	22	19	22	21	19	13	16	16	23	23
Condutividade (µS cm ⁻¹)	56,7	63,5	53,2	76,9	75,1	68,3	78,3	32,1	69,0	53,2
pH	6,23	6,56	6,19	6,58	6,53	6,69	6,61	6,54	6,22	6,11
Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)	22,06	35,04	30,82	29,56	29,80	9,09	4,80	9,85	17,06	20,17
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	6,78	13,50	9,87	8,60	10,32	5,02	1,48	5,22	6,10	6,23
Nitrato (mg L ⁻¹)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,30	<0,20	0,45
Fósforo total (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Fósforo dissolvido (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	3,34	5,87	4,21	4,56	5,98	6,41	6,56	6,33	3,07	4,88
Glifosato (µg L ⁻¹)	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹
AMPA (µg L ⁻¹)	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	D	ND ²	ND ²	ND ²

<0,20 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,20 mg L⁻¹)<0,125 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,125 mg L⁻¹)ND¹ - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 9,93 µg L⁻¹)ND² - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 10,00 µg L⁻¹)D - detectado (concentração maior que o limite de detecção porém menor que o limite e quantificação do equipamento LD = 30,30 µg L⁻¹)

Tabela 7 - Parâmetros físico químicos referentes ao ponto à jusante 4 (J4) localizado na Área 1.

Data da coleta	24/03	27/03	29/03 pós- chuva	09/04	24/04 pós- chuva	23/06	29/06 pós- chuva	27/07	05/11	11/11 pós- chuva
Temperatura (°C)	19	19	22	19	18	10	15	16	20	22
Condutividade (µS cm ⁻¹)	48,1	41,8	38,4	49,0	52,70	45,5	59,5	55,8	50,0	58,8
pH	5,71	5,87	5,99	6,13	6,16	6,32	6,19	5,91	5,80	5,77
Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)	34,53	33,03	34,73	34,64	34,70	4,85	5,91	7,54	11,43	19,57
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	10,32	12,85	11,67	12,76	12,10	2,78	2,60	2,58	4,20	6,53
Nitrato (mg L ⁻¹)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,30	<0,20	<0,20
Fósforo total (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Fósforo dissolvido (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	4,72	4,43	3,76	4,98	5,24	5,65	5,47	5,21	3,35	3,83
Glifosato (µg L ⁻¹)	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹
AMPA (µg L ⁻¹)	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²

<0,20 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,20 mg L⁻¹)<0,125 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,125 mg L⁻¹)ND¹ - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 9,93 µg L⁻¹)ND² - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 10,00 µg L⁻¹)D - detectado (concentração maior que o limite de detecção porém menor que o limite e quantificação do equipamento LD = 30,30 µg L⁻¹)**Tabela 8 - Parâmetros físico químicos referente ao ponto à montante 5 (M5) localizado na Área 2.**

Data da coleta	24/03	27/03	29/03 pós- chuva	09/04	24/04 pós- chuva	23/06	29/06 pós- chuva	27/07	05/11	11/11 pós- chuva
Temperatura (°C)	21	20	23	19	18	15	16	17	22	20
Condutividade (µS cm ⁻¹)	91,7	90,1	77,4	89,8	110,9	105,4	108,5	68,1	84,0	88,0
pH	6,42	6,41	6,41	6,45	6,39	6,46	6,39	6,55	6,23	6,14
Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)	44,10	44,06	44,29	48,20	41,20	10,5	3,08	3,96	10,03	24,79
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	12,15	11,25	15,00	13,56	14,49	5,12	1,22	1,12	1,90	8,20
Nitrato (mg L ⁻¹)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20
Fósforo total (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Fósforo dissolvido (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	3,87	4,55	3,56	5,09	5,61	5,68	5,54	4,60	2,70	4,71
Glifosato (µg L ⁻¹)	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹
AMPA (µg L ⁻¹)	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²

<0,20 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,20 mg L⁻¹)<0,125 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,125 mg L⁻¹)ND¹ - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 9,93 µg L⁻¹)ND² - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 10,00 µg L⁻¹)D - detectado (concentração maior que o limite de detecção porém menor que o limite e quantificação do equipamento LD = 30,30 µg L⁻¹)

Tabela 9 - Parâmetros físico químicos referentes ao ponto à jusante 5 (J5) localizado na Área 2.

Data da coleta	24/03	27/03	29/03 pós- chuva	09/04	24/04 pós- chuva	23/06	29/06 pós- chuva	27/07	05/11	11/11 pós- chuva
Temperatura (°C)	20	20	22	22	20	12	16	15	23	21
Condutividade (µS cm ⁻¹)	60,5	71,6	65,5	96,7	109,3	69,6	77,8	49,4	68,6	63,2
pH	6,80	6,73	6,67	6,56	6,64	7,11	6,76	6,88	6,48	6,39
Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)	29,43	33,70	33,08	3,80	36,38	8,00	6,87	6,57	15,93	22,26
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	10,98	11,00	11,08	12,72	13,89	1,90	1,40	2,40	5,70	7,14
Nitrato (mg L ⁻¹)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	1,05
Fósforo total (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Fósforo dissolvido (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	5,21	4,87	2,58	2,70	5,17	6,43	6,68	5,96	4,90	2,63
Glifosato (µg L ⁻¹)	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹
AMPA (µg L ⁻¹)	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²

<0,20 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,20 mg L⁻¹)<0,125 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,125 mg L⁻¹)ND¹ - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 9,93 µg L⁻¹)ND² - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 10,00 µg L⁻¹)D - detectado (concentração maior que o limite de detecção porém menor que o limite e quantificação do equipamento LD = 30,30 µg L⁻¹)**Tabela 10** - Parâmetros físico químicos referentes ao ponto à montante 6 (M6) localizado na Área 2.

Data da coleta	24/03	27/03	29/03 pós- chuva	09/04	24/04 pós- chuva	23/06	29/06 pós- chuva	27/07	05/11	11/11 pós- chuva
Temperatura (°C)	20	19	22	20	19	13	18	17	23	24
Condutividade (µS cm ⁻¹)	61,8	62,3	57,4	60,5	94,9	57,3	39,5	45,8	60,1	66,8
pH	5,80	6,01	5,72	5,84	6,50	6,13	5,82	5,85	5,82	5,97
Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)	74,32	68,92	63,52	70,23	68,46	10,17	4,13	1,37	11,87	25,43
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	21,65	22,51	24,10	28,05	21,34	5,15	1,07	0,8	4,32	8,62
Nitrato (mg L ⁻¹)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,25	<0,20	0,30	0,25	0,40
Fósforo total (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Fósforo dissolvido (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	5,23	5,78	5,11	5,81	6,13	5,48	5,72	6,02	5,20	5,97
Glifosato (µg L ⁻¹)	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹
AMPA (µg L ⁻¹)	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²

<0,20 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,20 mg L⁻¹)<0,125 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,125 mg L⁻¹)ND¹ - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 9,93 µg L⁻¹)ND² - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 10,00 µg L⁻¹)D - detectado (concentração maior que o limite de detecção porém menor que o limite e quantificação do equipamento LD = 30,30 µg L⁻¹)

Tabela 11 - Parâmetros físico químicos referentes ao ponto jusante 6 (J6) localizado na Área 2.

Data da coleta	24/03	27/03	29/03 pós- chuva	09/04	24/04 pós- chuva	23/06	29/06 pós- chuva	27/07	05/11	11/11 pós- chuva
Temperatura (°C)	21	19	22	21	20	13	17	16	22	24
Condutividade (µS cm ⁻¹)	63,1	66,5	53,7	85,0	97,7	60,9	97,8	34,3	61,6	61,1
pH	6,33	6,44	6,58	7,27	6,36	6,58	6,27	6,57	6,50	6,77
Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)	26,29	39,47	29,54	35,02	34,85	17,90	11,06	7,96	11,92	17,23
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	8,97	10,79	9,87	12,49	12,68	8,80	6,92	3,14	3,78	5,90
Nitrato (mg L ⁻¹)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,25	0,25	<0,20	<0,20	0,25
Fósforo total (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Fósforo dissolvido (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	2,64	4,62	2,97	3,71	3,32	2,72	3,34	2,41	4,60	3,62
Glifosato (µg L ⁻¹)	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹
AMPA (µg L ⁻¹)	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	D	ND ²	ND ²	ND ²

<0,20 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,20 mg L⁻¹)<0,125 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,125 mg L⁻¹)ND¹ - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 9,93 µg L⁻¹)ND² - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 10,00 µg L⁻¹)D - detectado (concentração maior que o limite de detecção porém menor que o limite e quantificação do equipamento LD = 30,30 µg L⁻¹)**Tabela 12** - Parâmetros físico químicos referentes ao ponto montante 7 (M7) localizado na Área 2.

Data da coleta	24/03	27/03	29/03 pós- chuva	09/04	24/04 pós- chuva	23/06	29/06 pós- chuva	27/07	05/11	11/11 pós- chuva
Temperatura (°C)	22	21	22	19	18	15	18	18	23	24
Condutividade (µS cm ⁻¹)	39,7	41,7	43,1	42,9	85,4	55,7	68,2	82,4	50,2	62,0
pH	6,70	6,82	6,38	6,71	6,93	7,08	6,91	6,72	6,64	6,46
Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)	27,99	25,2	36,96	23,80	32,60	1,27	0,85	4,79	5,80	11,16
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	9,02	8,08	13,54	7,14	13,90	0,50	0,20	2,08	2,43	4,23
Nitrato (mg L ⁻¹)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	1,1	0,65	0,90	0,50	1,20
Fósforo total (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Fósforo dissolvido (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	5,12	6,21	5,34	6,32	7,09	6,12	6,57	7,06	5,80	8,35
Glifosato (µg L ⁻¹)	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹
AMPA (µg L ⁻¹)	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²

<0,20 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,20 mg L⁻¹)<0,125 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,125 mg L⁻¹)ND¹ - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 9,93 µg L⁻¹)ND² - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 10,00 µg L⁻¹)D - detectado (concentração maior que o limite de detecção porém menor que o limite e quantificação do equipamento LD = 30,30 µg L⁻¹)

Tabela 13 - Parâmetros físico químicos referentes ao ponto jusante 7 (J7) localizado na Área 2.

Data da coleta	24/03	27/03	29/03 pós- chuva	09/04	24/04 pós- chuva	23/06	29/06 pós- chuva	27/07	05/11	11/11 pós- chuva
Temperatura (°C)	20	21	22	22	21	17	19	18	27	28
Condutividade (µS cm ⁻¹)	44,3	48,2	43,1	66,4	49,9	53,2	53,4	39,5	55,4	58,1
pH	6,58	6,52	6,38	6,34	6,37	6,49	6,25	6,44	5,33	5,12
Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)	36,18	37,32	36,96	34,65	31,81	5,86	7,04	11,43	23,87	22,10
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	12,54	14,46	13,54	13,21	12,65	2,40	3,82	6,24	7,00	6,80
Nitrato (mg L ⁻¹)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,25	0,25	<0,20	<0,20	0,20
Fósforo total (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Fósforo dissolvido (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	3,04	2,88	2,93	2,15	3,18	5,94	3,21	4,22	1,55	2,85
Glifosato (µg L ⁻¹)	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹
AMPA (µg L ⁻¹)	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²

<0,20 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,20 mg L⁻¹)<0,125 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,125 mg L⁻¹)ND¹ - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 9,93 µg L⁻¹)ND² - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 10,00 µg L⁻¹)D - detectado (concentração maior que o limite de detecção porém menor que o limite e quantificação do equipamento LD = 30,30 µg L⁻¹)**Tabela 14** - Parâmetros físico químicos referentes ao ponto montante 8 (M8) localizado na Área 2.

Data da coleta	24/03	27/03	29/03 pós- chuva	09/04	24/04 pós- chuva	23/06	29/06 pós- chuva	27/07	05/11	11/11 pós- chuva
Temperatura (°C)	19	19	23	22	20	19	19	18	27	22
Condutividade (µS cm ⁻¹)	76,4	73,5	76,4	109,2	122,5	62,3	77,5	30,6	101,3	115,6
pH	6,91	6,68	6,62	6,55	6,32	6,65	6,78	6,96	6,37	6,58
Carbono orgânico total (mg L ⁻¹)	34,29	39,35	35,93	30,43	28,71	5,47	10,5	5,41	24,02	28,58
Carbono orgânico dissolvido (mg L ⁻¹)	12,07	14,57	12,15	10,91	8,98	1,25	3,32	2,48	7,48	9,89
Nitrato (mg L ⁻¹)	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,75	0,95	0,60	<0,20	0,85
Fósforo total (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Fósforo dissolvido (mg L ⁻¹)	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Oxigênio dissolvido (mg L ⁻¹)	3,55	3,22	2,23	1,91	3,10	2,17	1,94	3,25	3,70	2,16
Glifosato (µg L ⁻¹)	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹
AMPA (µg L ⁻¹)	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²

<0,20 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,20 mg L⁻¹)<0,125 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,125 mg L⁻¹)ND¹ - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 9,93 µg L⁻¹)ND² - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 10,00 µg L⁻¹)D - detectado (concentração maior que o limite de detecção porém menor que o limite e quantificação do equipamento LD = 30,30 µg L⁻¹)

Tabela 15 - Parâmetros físico químicos referentes ao ponto à jusante 8 (J8) localizado na Área 2.

Data da coleta	24/03	27/03	29/03 pós- chuva	09/04	24/04 pós- chuva	23/06	29/06 pós- chuva	27/07	05/11	11/11 pós- chuva
Temperatura (°C)	19	21	23	22	21	16	18	18	27	26
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	72,2	71,7	71,7	11,6	109,4	87,5	110,2	129,6	105,6	101,8
pH	7,21	7,18	7,19	6,60	6,43	6,56	6,57	6,75	6,84	6,24
Carbono orgânico total (mg L^{-1})	33,03	36,37	32,55	33,23	31,89	8,66	8,54	12,26	20,86	24,79
Carbono orgânico dissolvido (mg L^{-1})	11,53	13,37	11,22	14,15	14,10	3,72	2,90	5,78	6,97	7,42
Nitrato (mg L^{-1})	<0,20	<0,20	<0,20	<0,20	0,40	0,60	0,55	0,95	<0,20	<0,20
Fósforo total (mg L^{-1})	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Fósforo dissolvido (mg L^{-1})	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Oxigênio dissolvido (mg L^{-1})	4,33	4,21	4,08	2,89	3,78	3,82	4,12	2,98	4,79	6,24
Glifosato ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹
AMPA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ND ²	ND ²	D	D	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²

<0,20 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,20 mg L^{-1})<0,125 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,125 mg L^{-1})ND¹ - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 9,93 $\mu\text{g L}^{-1}$)ND² - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 10,00 $\mu\text{g L}^{-1}$)D - detectado (concentração maior que o limite de detecção porém menor que o limite e quantificação do equipamento LD = 30,30 $\mu\text{g L}^{-1}$)**Tabela 16** - Parâmetros físico químicos referentes ao ponto à jusante 9 (J9) localizado na Área 2.

Data da coleta	24/03	27/03	29/03 pós- chuva	09/04	24/04 pós- chuva	23/06	29/06 pós- chuva	27/07	05/11	11/11 pós- chuva
Temperatura (°C)	20	20	23	22	21	14	17	17	28	26
Condutividade ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	81,2	105,1	94,1	109,0	100,8	112,1	120,2	97,8	532,5	551,3
pH	6,50	6,56	6,57	6,32	6,46	6,73	6,21	6,46	6,32	6,22
Carbono orgânico total (mg L^{-1})	44,54	48,59	35,01	50,47	49,00	25,86	8,79	3,15	484,65	399,6
Carbono orgânico dissolvido (mg L^{-1})	13,00	14,54	13,57	19,50	19,40	12,08	5,60	1,12	167,5	148,0
Nitrato (mg L^{-1})	0,50	0,35	<0,20	<0,20	0,25	0,30	<0,20	<0,20	0,20	<0,20
Fósforo total (mg L^{-1})	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	0,135	<0,125
Fósforo dissolvido (mg L^{-1})	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125	<0,125
Oxigênio dissolvido (mg L^{-1})	2,29	2,13	1,18	1,31	1,56	2,68	2,75	1,63	0,50	0,71
Glifosato ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹	ND ¹
AMPA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²	ND ²

<0,20 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,20 mg L^{-1})<0,125 - concentração menor que o limite de quantificação do método (LQ = 0,125 mg L^{-1})ND¹ - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 9,93 $\mu\text{g L}^{-1}$)ND² - não detectado (concentração menor que o limite de detecção do equipamento LD = 10,00 $\mu\text{g L}^{-1}$)D - detectado (concentração maior que o limite de detecção porém menor que o limite e quantificação do equipamento LD = 30,30 $\mu\text{g L}^{-1}$)

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.