



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA**  
**CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO**

**LORENA MONIQUE BARBOSA RODRIGUES**

**VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM**  
**ÁGUA POR CROMATOGRAFIA IÔNICA COM DETECTOR DE**  
**CONDUTIVIDADE**

**FORTALEZA**

**2018**

LORENA MONIQUE BARBOSA RODRIGUES

VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM  
ÁGUA POR CROMATOGRAFIA IÔNICA COM DETECTOR DE CONDUTIVIDADE

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Química com habilitação em Química Industrial.

Orientador Pedagógico: Prof. LD. Francisco Belmino Romero

Orientador Profissional: Dr. Ari Clecius Alves de Lima

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

R614v Rodrigues, Lorena Monique Barbosa.

Validação de metodologia para determinação de glifosato em água por cromatografia iônica com detector de condutividade / Lorena Monique Barbosa Rodrigues. – 2017.  
85 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,  
Curso de Química, Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Francisco Belmino Romero.

1. Cromatografia de íons. 2. Glifosato. 3. Validação de método. I. Título.

CDD 540

---

LORENA MONIQUE BARBOSA RODRIGUES

VALIDAÇÃO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE GLIFOSATO EM  
ÁGUA POR CROMATOGRAFIA IÔNICA COM DETECTOR DE CONDUTIVIDADE

Monografia apresentada ao Curso de Química Bacharelado do Departamento de Química Analítica e Físico-Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Química com habilitação em Química Industrial.

Aprovada em: 06/12/2018.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. LD. Francisco Belmino Romero (Orientador Pedagógico)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Dr. Ari Clecius Alves de Lima (Orientador Profissional)  
Fundação Núcleo de Tecnologia Industrial do Ceará (NUTEC)

---

Prof. Dr. André Henrique Barbosa de Oliveira  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à minha família por todo apoio, e principalmente à minha mãe Vera por ser um exemplo e meu maior orgulho.

Ao NUTEC e ao Laboratório de Resíduos Sólidos e Efluentes (LARSE) por permitir a realização deste trabalho. Agradeço também a todos os colegas do LARSE pelo companheirismo.

Aos professores que contribuíram para minha formação acadêmica e humana.

Aos amigos que fiz durante a graduação, por todos os apertos e todas as conquistas que passamos juntos, em especial Thiago Kelvin, Rafael Andrade e Luís Alves; amigos que quero levar comigo pelo resto da vida.

Aos amigos Ricciardo Gomes e Natasha Matos por toda a amizade e carinho. Amo muito vocês.

Aos amigos que fiz no Coral do ICA, por me darem a oportunidade de sentir o frio na barriga e a emoção de cada apresentação. O prazer de cantar com vocês é inenarrável.

E por fim, aos meus orientadores Ari e Belmino pelas contribuições ao trabalho e aprendizado e ao professor André por aceitar o convite para participar da banca examinadora.

## RESUMO

O Brasil é um país que consome muitos agrotóxicos; segundo dados do IBAMA, o consumo no país saltou de cerca de 170.000 toneladas no ano 2000 para 500.000 toneladas em 2014, o que representa um aumento de 135% em um período de 15 anos. Entre os agrotóxicos mais utilizados o glifosato ocupa o primeiro lugar no ranking de vendas. O glifosato é um herbicida não seletivo, sistêmico e pós-emergente, utilizado no controle da vegetação indesejada em setores agrícolas e não agrícolas. O uso em larga escala do glifosato causa preocupação a respeito dos potenciais efeitos diretos e indiretos à saúde dos seres humanos e ao meio ambiente. Em 2011, Ministério da Saúde publicou a portaria Nº 2.914 que estabelece que o valor máximo permitido (VMP) para o glifosato e seu principal metabólito ácido aminometilfosfônico (AMPA) em água para consumo humano é 500 µg/L. O presente trabalho teve por objetivo validar a metodologia para determinação de glifosato por cromatografia de íons utilizando detector de condutividade e aplicar a metodologia para determinação de glifosato em amostras de água tratada de municípios do interior do estado do Ceará. Foi utilizado o cromatógrafo IC 883 PLUS da Metrohm, com solução de carbonato de sódio 6,4 mmol/L e bicarbonato de sódio 2,0 mmol/L como eluente. Foram avaliados parâmetros de linearidade, seletividade, precisão, recuperação e limites de detecção e quantificação. Os resultados obtidos mostram que o método possui boa linearidade ( $R^2=0,9995$ ) na faixa de concentração estudada bem como uma boa seletividade. A recuperação do analito situou-se na faixa entre 67,333% e 92,050% e o método se mostrou preciso, com coeficientes de variação entre 0,07% e 1,30%. Para os limites de detecção e quantificação foram obtidos, respectivamente 16,049 µg/L e 36,529 µg/L, o que demonstra que a metodologia é adequada para o monitoramento do resíduo de glifosato em água. Dentre as 108 amostras de água para abastecimento, nenhuma apresentou quantidade de glifosato superior ao limite de detecção e, portanto, atendem ao parâmetro de qualidade e potabilidade da portaria nº 2914 do Ministério da Saúde.

**Palavras-chave:** Cromatografia de íons. Glifosato. Validação de método.

## ABSTRACT

Brazil is a country that is a big consumer of agrochemicals; according to data from IBAMA, the consumption in the country jumped from 170,000 tons in 2000 to 500,000 tons in 2014, representing a 135% increase over a 15-year period. Among the most commonly used pesticides, glyphosate is in the first place in the sales ranking. Glyphosate is a non-selective, systemic and post-emergent herbicide used to control undesired vegetation in agricultural and non-agricultural sectors. The widespread use of glyphosate causes concern about direct and indirect potential effects on human health and the environment. In 2011, Ministry of Health issued Ordinance No. 2,914 which establishes that the maximum permitted value (VMP) for glyphosate and its main metabolic acid aminomethylphosphonic (AMPA) in water for human consumption is 500 µg / L. The present work aimed to validate the methodology for the determination of glyphosate by ion chromatography using a conductivity detector and to apply the methodology for the determination of glyphosate in treated water samples from small towns in the countryside of the state of Ceará. Metrohm's IC 883 PLUS chromatograph was used with 6.4 mmol / L sodium carbonate solution and 2.0 mmol / L sodium bicarbonate as the eluent. Linearity, selectivity, precision, recovery and limits of detection and quantification parameters were evaluated. The results showed that the method has good linearity ( $R^2 = 0.9999$ ) in the concentration range studied as well as good selectivity. The analyte recovery was in the range between 67.333% and 92.050% and the method was accurate, with coefficients of variation between 0.07% and 1.30%. For the detection and quantification limits, 16,049 µg/L and 36,529 µg/L, respectively, were obtained, which demonstrates that the methodology is adequate for the monitoring of the glyphosate residue in water. Among the 108 water samples for water supply, none of them had glyphosate levels higher than the limit of detection and, therefore, they meet the quality and potability parameters of ordinance 2914 of the Ministry of Health.

**Keywords:** Chromatography of ions. Glyphosate. Method validation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Estrutura química do glifosato.....	3
Figura 2 - Constantes de dissociação ácida do glifosato .....	4
Figura 3 - Diagrama de distribuição de micro-espécies em função do pH.....	4
Figura 4 - Legenda para o diagrama de distribuição de microespécies em função do pH .....	5
Figura 5 - Estrutura química do ácido aminometilfosfônico (AMPA).....	5
Figura 6 - Cromatógrafo IC 883 Plus .....	13
Figura 7 - Curva de calibração do método para determinação de glifosato .....	19
Figura 8 - Cromatograma da amostra de água sem adição de glifosato replicata n ° 1 .....	20
Figura 9 - Cromatograma da amostra de água sem adição de glifosato replicata n ° 2 .....	20
Figura 10 - Cromatograma da amostra de água com adição de glifosato (1 mg/L) replicata n°1 .....	21
Figura 11 Zoom do cromatograma da amostra de água com adição de glifosato (1 mg/L) replicata n°1 .....	21
Figura 12 - Cromatograma da amostras de água com adição de glifosato (1 mg/L) replicata n°2 .....	21
Figura 13 Zoom do cromatograma da amostra de água com adição de glifosato (1 mg/L) replicata n°2 .....	22
Figura 14 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 3ª CRES .....	25
Figura 15 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 3ª CRES .....	25
Figura 16 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 5ª CRES .....	26
Figura 17 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 5ª CRES .....	26
Figura 18 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 6ª CRES .....	27
Figura 19 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 6ª CRES .....	27
Figura 20 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 7ª CRES .....	28

Figura 21 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 7ª CRES .....	28
Figura 22 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 10ª CRES .....	29
Figura 23 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 10ª CRES .....	29
Figura 24 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 11ª CRES .....	30
Figura 25 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 11ª CRES .....	30
Figura 26 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 12ª CRES .....	31
Figura 27 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 12ª CRES .....	31
Figura 28 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 13ª CRES .....	32
Figura 29 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 13ª CRES .....	32
Figura 30 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 14ª CRES .....	33
Figura 31 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 14ª CRES .....	33
Figura 32 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 17ª CRES .....	34
Figura 33 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 17ª CRES .....	34
Figura 34 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 19ª CRES .....	35
Figura 35 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 19ª CRES .....	35
Figura 36 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 20ª CRES .....	36
Figura 37 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 20ª CRES .....	36

Figura 38 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 21ª CRES .....	37
Figura 39 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 21ª CRES .....	37
Figura 40 - Cromatograma da amostra 01 correspondente ao município de Umirim .....	44
Figura 41 - Cromatograma da amostra 03 correspondente ao município de Itapipoca .....	44
Figura 42 - Cromatograma da amostra 04 correspondente ao município de Uruburetama.....	45
Figura 43 - Cromatograma da amostra 05 correspondente ao município de Trairí.....	45
Figura 44 - Cromatograma da amostra 06 correspondente ao município de Tururu.....	45
Figura 45 - Cromatograma da amostra 07 correspondente ao município de Amontada .....	45
Figura 46 - Cromatograma da amostra 08 correspondente ao município de Aracati .....	46
Figura 47 - Cromatograma da amostra 09 correspondente ao município de Fortim.....	46
Figura 48 - Cromatograma da amostra 10 correspondente ao município de Icapuí.....	46
Figura 49 - Cromatograma da amostra 11 correspondente ao município de Itaiçaba .....	46
Figura 50 - Cromatograma da amostra 12 correspondente ao município de Acarape .....	47
Figura 51 - Cromatograma da amostra 13 correspondente ao município de Barreira.....	47
Figura 52 - Cromatograma da amostra 14 correspondente ao município de Guaiúba .....	47
Figura 53 - Cromatograma da amostra 15 correspondente ao município de Maracanaú .....	47
Figura 54 - Cromatograma da amostra 16 correspondente ao município de Maranguape.....	48
Figura 55 - Cromatograma da amostra 17 correspondente ao município de Pacatuba .....	48
Figura 56 - Cromatograma da amostra 18 correspondente ao município de Palmácia .....	48
Figura 57 - Cromatograma da amostra 19 correspondente ao município de Redenção .....	48
Figura 58 - Cromatograma da amostra 20 correspondente ao município de Hidrolândia.....	49
Figura 59 - Cromatograma da amostra 21 correspondente ao município de Alcântaras.....	49
Figura 60 - Cromatograma da amostra 22 correspondente ao município de Cariré.....	49
Figura 61 - Cromatograma da amostra 23 correspondente ao município de Catunda .....	49
Figura 62 - Cromatograma da amostra 24 correspondente ao município de Coreaú .....	50
Figura 63 - Cromatograma da amostra 25 correspondente ao município de Forquilha .....	50
Figura 64 - Cromatograma da amostra 26 correspondente ao município de Frecheirinha.....	50
Figura 65 - Cromatograma da amostra 27 correspondente ao município de Graça .....	50
Figura 66 - Cromatograma da amostra 28 correspondente ao município de Groaíras .....	51
Figura 67 - Cromatograma da amostra 29 correspondente ao município de Irauçuba.....	51
Figura 68 - Cromatograma da amostra 30 correspondente ao município de Ipu .....	51
Figura 69 - Cromatograma da amostra 31 correspondente ao município de Massapê.....	51

Figura 70 - Cromatograma da amostra 32 correspondente ao município de Uruoca .....	52
Figura 71 - Cromatograma da amostra 33 correspondente ao município de Meruoca.....	52
Figura 72 - Cromatograma da amostra 34 correspondente ao município de Mucambo.....	52
Figura 73 - Cromatograma da amostra 35 correspondente ao município de Pacujá .....	52
Figura 74 – Cromatograma da amostra 36 correspondente ao município de Pires Ferreira ....	53
Figura 75 - Cromatograma da amostra 37 correspondente ao município de Reriutaba .....	53
Figura 76 - Cromatograma da amostra 38 correspondente ao município de Santana do Acaraú .....	53
Figura 77 - Cromatograma da amostra 39 correspondente ao município de Senador Sá.....	53
Figura 78 - Cromatograma da amostra 40 correspondente ao município de Sobral .....	54
Figura 79 - Cromatograma da amostra 41 correspondente ao município de Ubajara .....	54
Figura 80 - Cromatograma da amostra 42 correspondente ao município de Croatá .....	54
Figura 81 - Cromatograma da amostra 43 correspondente ao município de Guaraciaba do Norte .....	54
Figura 82 - Cromatograma da amostra 44 correspondente ao município de São Benedito ....	55
Figura 83 - Cromatograma da amostra 45 correspondente ao município de Viçosa do Ceará	55
Figura 84 - Cromatograma da amostra 46 correspondente ao município de Ibiapina.....	55
Figura 85 - Cromatograma da amostra 47 correspondente ao município de Carnaubal .....	55
Figura 86 - Cromatograma da amostra 48 correspondente ao município de Tianguá.....	56
Figura 87 - Cromatograma da amostra 49 correspondente ao município de Alto Santo.....	56
Figura 88 - Cromatograma da amostra 50 correspondente ao município de Iracema.....	56
Figura 89 - Cromatograma da amostra 51 correspondente ao município de Jaguaribara .....	56
Figura 90 - Cromatograma da amostra 52 correspondente ao município de Jaguaribe .....	57
Figura 91 - Cromatograma da amostra 53 correspondente ao município de Limoeiro do Norte .....	57
Figura 92 - Cromatograma da amostra 54 correspondente ao município de Quixeré.....	57
Figura 93 - Cromatograma da amostra 55 correspondente ao município de São João do Jaguaribe.....	57
Figura 94 - Cromatograma da amostra 56 correspondente ao município de Potiretama .....	58
Figura 95 - Cromatograma da amostra 57 correspondente ao município de Pereiro .....	58
Figura 96 - Cromatograma da amostra 58 correspondente ao município de Santa Quitéria....	58
Figura 97 - Cromatograma da amostra 59 correspondente ao município de Varjota.....	58
Figura 98 - Cromatograma da amostra 60 correspondente ao município de Ererê .....	59
Figura 99 - Cromatograma da amostra 61 correspondente ao município de Tauá.....	59

Figura 100 - Cromatograma da amostra 62 correspondente ao município de Itatira .....	59
Figura 101 - Cromatograma da amostra 63 correspondente ao município de Boa Viagem.....	59
Figura 102 - Cromatograma da amostra 64 correspondente ao município de Madalena .....	60
Figura 103 - Cromatograma da amostra 65 correspondente ao município de Caridade .....	60
Figura 104 - Cromatograma da amostra 66 correspondente ao município de Canindé .....	60
Figura 105 - Cromatograma da amostra 67 correspondente ao município de Paramoti .....	60
Figura 106 - Cromatograma da amostra 68 correspondente ao município de Tabuleiro do Norte .....	61
Figura 107 - Cromatograma da amostra 69 correspondente ao município de Baixio .....	61
Figura 108 - Cromatograma da amostra 70 correspondente ao município de Cedro .....	61
Figura 109 - Cromatograma da amostra 71 correspondente ao município de Icó.....	61
Figura 110 - Cromatograma da amostra 72 correspondente ao município de Ipaumirim.....	62
Figura 111 - Cromatograma da amostra 73 correspondente ao município de Lavras da Mangabeira.....	62
Figura 112 - Cromatograma da amostra 74 correspondente ao município de Umari.....	62
Figura 113 - Cromatograma da amostra 75 correspondente ao município de Orós .....	62
Figura 114 - Cromatograma da amostra 76 correspondente ao município de Acaraú .....	63
Figura 115 - Cromatograma da amostra 77 correspondente ao município de Cruz.....	63
Figura 116 - Cromatograma da amostra 78 correspondente ao município de Bela Cruz.....	63
Figura 117 - Cromatograma da amostra 79 correspondente ao município de Marco .....	63
Figura 118 - Cromatograma da amostra 80 correspondente ao município de Jijoca de Jericoacoara .....	64
Figura 119 - Cromatograma da amostra 81 correspondente ao município de Itarema.....	64
Figura 120 - Cromatograma da amostra 82 correspondente ao município de Abaiara .....	64
Figura 121 - Cromatograma da amostra 83 correspondente ao município de Aurora .....	64
Figura 122 - Cromatograma da amostra 84 correspondente ao município de Barro.....	65
Figura 123 - Cromatograma da amostra 85 correspondente ao município de Brejo Santo.....	65
Figura 124 - Cromatograma da amostra 86 correspondente ao município de Jati .....	65
Figura 125 - Cromatograma da amostra 87 correspondente ao município de Mauriti.....	65
Figura 126 - Cromatograma da amostra 88 correspondente ao município de Milagres.....	66
Figura 127 - Cromatograma da amostra 89 correspondente ao município de Penaforte .....	66
Figura 128 - Cromatograma da amostra 90 correspondente ao município de Porteiras.....	66
Figura 129 - Cromatograma da amostra 91 correspondente ao município de Arneiroz.....	66
Figura 130 - Cromatograma da amostra 92 correspondente ao município de Aiuaba .....	67

Figura 131 - Cromatograma da amostra 93 correspondente ao município de Parambu.....	67
Figura 132 - Cromatograma da amostra 94 correspondente ao município de Altaneira.....	67
Figura 133 - Cromatograma da amostra 95 correspondente ao município de Araripe.....	67
Figura 134 - Cromatograma da amostra 96 correspondente ao município de Campos Sales ..	68
Figura 135 - Cromatograma da amostra 97 correspondente ao município de Crato .....	68
Figura 136 - Cromatograma da amostra 98 correspondente ao município de Farias Brito .....	68
Figura 137 - Cromatograma da amostra 99 correspondente ao município de Salitre .....	68
Figura 138 - Cromatograma da amostra 100 correspondente ao município de Santana do Cariri .....	69
Figura 139 - Cromatograma da amostra 101 correspondente ao município de Tarrafas .....	69
Figura 140 - Cromatograma da amostra 102 correspondente ao município de Várzea Alegre	69
Figura 141 - Cromatograma da amostra 103 correspondente ao município de Assaré.....	69
Figura 142 - Cromatograma da amostra 104 correspondente ao município de Caririaçu .....	70
Figura 143 - Cromatograma da amostra 105 correspondente ao município de Juazeiro do Norte .....	70
Figura 144 - Cromatograma da amostra 106 correspondente ao município de Missão Velha.	70
Figura 145 - Cromatograma da amostra 107 correspondente ao município de Jardim.....	70
Figura 146 - Cromatograma da amostra 108 correspondente ao município de Barbalha .....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades fisico-químicas do glifosato. (AMARANTE JUNIOR et al, 2002 <sup>a</sup> ) (IUPAC 2013) .....	3
Tabela 2 - Condições cromatográficas utilizadas para a determinação de glifosato .....	14
Tabela 3- Relação de amostras recebidas com a CRES correspondente.....	16
Tabela 4 - Resultados obtidos no ensaio de linearidade do método.....	19
Tabela 5- Resultados para o ensaio de seletividade .....	22
Tabela 6 - Resultados para o experimento de recuperação .....	23
Tabela 7 - Resultados do teste de repetitividade para as soluções de 0,05 mg/L, 0,50 mg/L e 2,00 mg/L .....	24

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	3
2.1 Glifosato .....	3
2.2 Determinação de glifosato em água .....	7
2.3 Cromatografia de íons .....	8
2.4 Validação de método .....	8
2.4.1 Linearidade .....	9
2.4.2 Seletividade .....	9
2.4.3 Recuperação .....	9
2.4.4 Precisão .....	9
2.4.4.1 Repetitividade (precisão intracorrida) .....	9
2.4.4.2 Precisão intermediária (precisão intercorridas) .....	10
2.4.4.3 Reprodutibilidade (precisão interlaboratorial) .....	10
2.5 Limite de detecção e limite de quantificação .....	10
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	12
3.1 Objetivos gerais .....	12
3.2 Objetivos específicos .....	12
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	13
4.1 Materiais e reagentes .....	13
4.2 Equipamentos .....	13
4.3 Condições cromatográficas .....	13
4.4 Validação da metodologia de determinação de glifosato em água .....	14
4.4.1 Linearidade .....	14
4.4.2 Seletividade .....	15
4.4.3 Recuperação .....	15
4.4.4 Repetitividade (precisão intracorrida) .....	15
4.4.5 Limite de detecção e limite de quantificação .....	16
4.5 Aplicação do método em amostras de água para abastecimento .....	16
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	19
5.1 Validação da metodologia .....	19
5.1.1 Linearidade .....	19
5.1.2 Seletividade .....	20
5.1.3 Recuperação .....	22

<b>5.1.4 Repetitividade (precisão intracorrída)</b> .....	23
<b>5.1.5 Limite de Detecção e limite de quantificação</b> .....	24
<b>5.2 Resultados para a aplicação da metodologia em as amostras de água para abastecimento</b> .....	24
<b>6. CONCLUSÕES</b> .....	38
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	39
<b>ANEXO A – Cromatogramas das 108 amostras de água para abastecimento</b> .....	44

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um país onde a produção agrícola cresce a cada ano, alcançando em 2017 o valor de R\$ 319,6 bilhões segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Esse crescimento deve-se a grande demanda causada pelo aumento de exportações assim como o aumento da própria demanda da população brasileira. Dentro deste contexto, o uso de agrotóxicos também obteve um crescimento significativo, sendo o Brasil responsável por cerca de 20% de todo o agrotóxico comercializado mundialmente (PELAEZ *et al.*, 2015). Segundo relatórios do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA), o consumo de agrotóxicos no país saltou de cerca de 170.000 toneladas no ano 2000 para 500.000 toneladas em 2014, o que representa um aumento de 135% em um período de 15 anos.

Entre os agrotóxicos mais utilizados no Brasil e no mundo está o glifosato, um herbicida que possui amplo espectro, utilizado no controle da vegetação indesejada em setores agrícolas e não agrícolas. Ainda segundo relatórios do IBAMA entre 2009 e 2014 as vendas de glifosato no Brasil saltaram de 118 mil toneladas para 194 mil toneladas e em 2017 foram vendidas 173.150,75 toneladas de glifosato e seus sais, sendo assim o primeiro lugar no ranking de vendas de agrotóxicos no país. No estado do Ceará, foram vendidos um total de 617,52 toneladas de agrotóxicos em 2017 e cerca de 102,605 toneladas deste total foram de glifosato.

O glifosato é indicado no controle de ervas daninhas anuais e perenes, monocotiledôneas ou dicotiledôneas, em culturas de arroz irrigado, cana-de-açúcar, café, citros, maçã, milho, pastagens, soja (plantio direto ou indireto), fumo, uva e soqueira em cana-de-açúcar. É indicado, ainda, para as culturas de ameixa, banana, cacau, nectarina, pêra, pêssigo, seringueira e plantio direto do algodão (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002b).

Nos últimos anos, houve um aumento da preocupação sobre os potenciais efeitos diretos e indiretos à saúde dos seres humanos e ao meio ambiente em decorrência do uso em larga escala do glifosato.

Apesar do herbicida ser citado como pouco tóxico, há evidências de efeitos deletérios em seres humanos devido à toxicidade ambiental, causando danos indiretos e também levando à resistência de algumas espécies de ervas que se adaptam após o uso prolongado do herbicida (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002b).

Durante as atividades agrícolas, as águas superficiais e subterrâneas podem ser contaminadas pelo uso de pesticidas através da ação da chuva ou da irrigação que pode causar

a lixiviação, drenagem e escoamento dessas substâncias até que atinjam cursos d'água ou reservatórios (GARCIA E ROLLEMBERG, 2007).

Embora o glifosato seja vendido como um produto seguro e de baixa toxicidade aguda para o uso humano, em 2015 foi publicada a Monografia volume 112 pela Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), órgão da Organização Mundial da Saúde (OMS), onde o produto foi classificado como “provavelmente carcinogênico a humanos”. Esta classificação corresponde ao segundo grau de periculosidade em uma escala de um a cinco utilizada pela agência -acima dela está apenas “definitivamente carcinogênico a humanos”.

Outros estudos realizados sobre a toxicidade do glifosato em humanos não foram conclusivos e o herbicida segue em reavaliação toxicológica pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) desde 2016.

O desenvolvimento de metodologias analíticas eficientes e economicamente viáveis para o monitoramento dos resíduos de glifosato e outros agrotóxicos no meio ambiente são fundamentais. Portanto, o objetivo do presente trabalho foi validar o método de determinação de glifosato em água utilizando cromatografia de íons com detector de condutividade e avaliar a presença deste herbicida em amostras de água para abastecimento de 108 municípios do interior do Ceará.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Glifosato

O glifosato [N-(fosfometil)glicina] é caracterizado como um herbicida não seletivo, sistêmico e pós-emergente, com grande eficiência na eliminação de plantas invasoras, apresentando baixa toxicidade aos que o manipulam. De modo geral, apenas as plantas geneticamente alteradas, com alta resistência, apresentam seletividade ao glifosato.

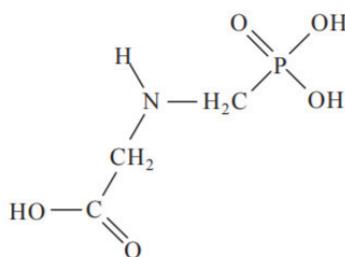
Sua molécula foi descoberta na década de 1950 e começou a ser explorada comercialmente pela Companhia Monsanto em 1974 nos Estados Unidos. A utilização do glifosato no Brasil começou em 1978 e segue hoje como primeiro lugar em vendas de herbicidas. O glifosato é formulado com diferentes sais, como o sal potássico, sal de isopropilamina e o sal de amônio, entre outros.

O herbicida glifosato possui fórmula molecular  $C_3H_8NO_5P$  e algumas de suas propriedades físico-químicas encontram-se na tabela 1:

Tabela 1- Propriedades físico-químicas do glifosato. (AMARANTE JUNIOR et al, 2002<sup>a</sup>) (IUPAC 2013)

Propriedades	Características
Nomenclatura IUPAC	N-(fosfometil)glicina
Massa molecular	169,1 g/mol
Aparência em condições ambientais	Sólidos cristalinos
Solubilidade em água	10.1 g/L a 20 °C
Solubilidade em solventes orgânicos	Insolúvel
Pressão de vapor	$<10^{-5}$ Pa a 25 °C (negligenciável)
Ponto de fusão	189,5 °C
Coefficiente de partição em octanol-água (log $K_{ow}$ )	-3,2
Densidade aparente	1,71g/mL

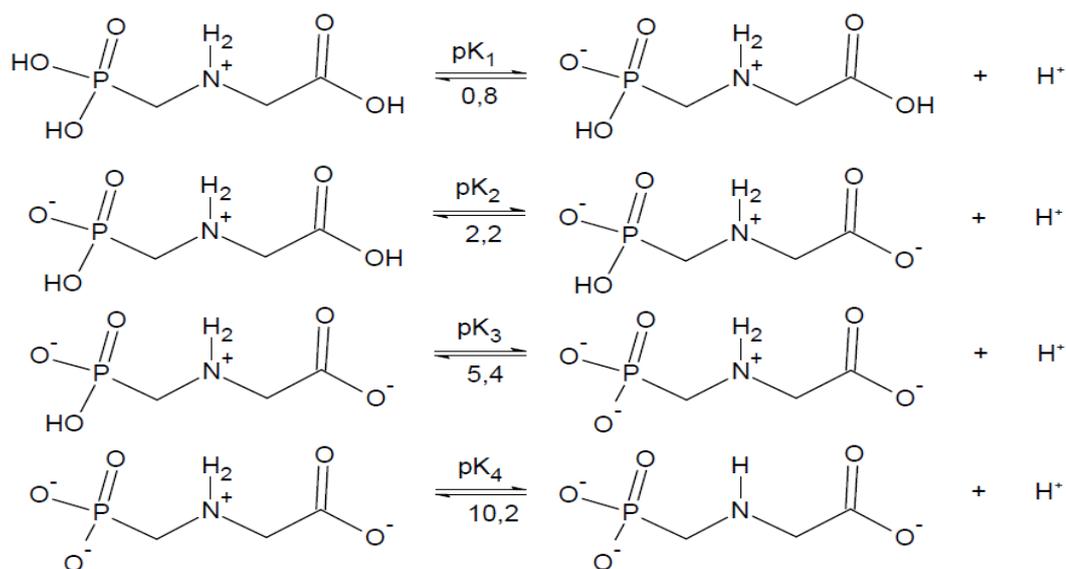
Figura 1- Estrutura química do glifosato.



(Fonte: IARC Monographs – 112)

Ainda segundo AMARANTE JUNIOR *et al.* (2002a), esta substância apresenta as seguintes constantes de dissociação ácida:  $pK_1 = 0,8$ ;  $pK_2 = 2,16$ ;  $pK_3 = 5,46$  e  $pK_4 = 10,14$ , como mostrado na figura 2. Em pH superior a 11,0, pode-se considerá-lo como completamente dissociado.

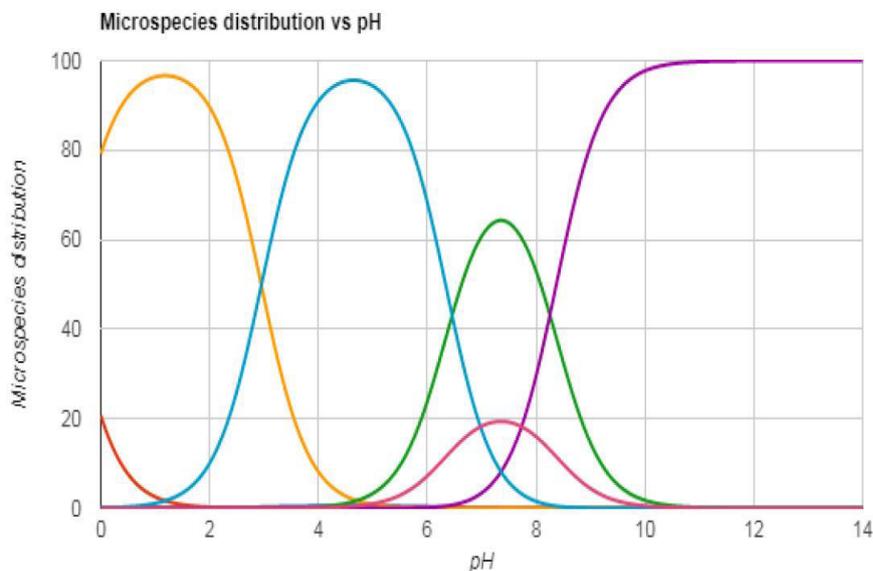
Figura 2 - Constantes de dissociação ácida do glifosato



(Fonte: Ribeiro, 2011)

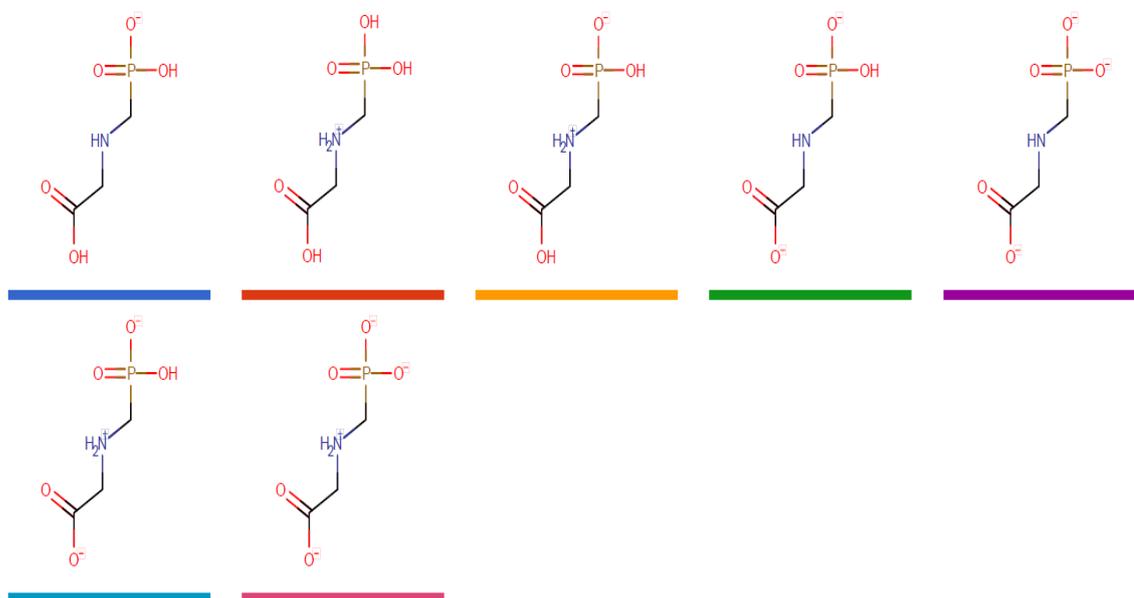
Tais constantes de dissociação indicam o grau de dissociação do herbicida em função do pH, conforme pode ser observado na Figura 3 com o diagrama de distribuição de micro-espécies em função do pH.

Figura 3 - Diagrama de distribuição de micro-espécies em função do pH



(Fonte: Chemicalize)

Figura 4 - Legenda para o diagrama de distribuição de microespécies em função do pH



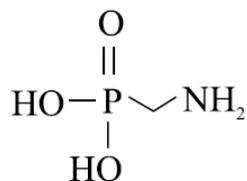
(Fonte: Chemicalize)

Devido às suas características e propriedades, o glifosato pode ser separado e/ou retido em colunas de troca iônica.

Seu mecanismo de ação herbicida é a inibição da enzima 5-enolpiruvilshiquimato-fosfato sintase (EPSPs). Esta enzima é responsável pela síntese de três aminoácidos essenciais para as plantas (triptofano, fenilalanina e tirosina). Com a inibição da biossíntese desses aminoácidos ocorre uma paralisação do crescimento da planta e morte posterior por deficiência metabólica (BORGES FILHO, 2001).

O principal produto de degradação do Glifosato é o AMPA (ácido aminometilfosfônico).

Figura 5 - Estrutura química do ácido aminometilfosfônico (AMPA)



(Fonte: AMARANTE JUNIOR. et al. 2002b.)

O glifosato é considerado como um herbicida de baixa toxicidade com base no seu DL<sub>50</sub> (dose administrada que resulta da morte de 50% dos animais de experimentação) que varia de 0,7 e 11,0 mg Kg<sup>-1</sup> de massa corporal em diferentes espécies de animais (FAO, 1997).

Em humanos recomenda-se avaliação e monitorização hospitalar em caso de ingestão de doses maiores que 0,5mg/Kg (adulto).

Em algumas literaturas é relatado que em contato com a pele, o glifosato pode causar eritema, ulcerações, formação de vesículas, necrose de pele; em caso de inalação pode causar irritação das vias aéreas superiores e o contato com mucosa ocular pode causar inflamação severa da conjuntiva e da córnea. Entre os efeitos da intoxicação por ingestão de glifosato podem ser citados irritação de mucosas e trato gastrointestinal e em casos graves pode causar hipotensão, acidose metabólica, choque cardiogênico, insuficiência renal e hepática entre outros sintomas.

Em relação ao seu comportamento ambiental, a meia-vida do glifosato no solo varia de menos de uma semana até alguns meses, dependendo dos teores de argila e matéria orgânica e do nível de atividade microbiana (TONI et al., 2006). Os micro-organismos são os principais responsáveis pela degradação do glifosato (MATTOS et al., 2002). Aproximadamente 50% da molécula original pode ser metabolizada em 28 dias chegando a 90% em 90 dias (RODRIGUES & ALMEIDA, 1995).

A presença de glifosato no ar é pouco provável, já que, os diferentes sais de glifosato não têm pressão de vapor significativa e perdas na superfície tratada para atmosfera são pequenas (BATTAGLIN *et al.*, 2005).

Quanto à presença de glifosato na água, muitos autores divergem em relação ao tempo que o herbicida leva para ser degradado. Amaral (2009) analisou locais que apresentavam grande exposição ao glifosato e constatou a presença desta substância em açudes e rios próximos à área agrícola mesmo após cerca de 20 dias após a aplicação do princípio ativo nas culturas. Silva *et al.* (2003) utilizaram a técnica de cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para detectar a presença de glifosato e AMPA e foram obtidas concentrações de glifosato acima de 100 ppb nas águas do arroio passo do Pilão 60 dias após a aplicação do produto.

Em um estudo sobre a presença do glifosato e de seu metabólito AMPA em águas de canais de irrigação realizado por Mattos e colaboradores (2002), foi verificado que em até 120 dias após aplicação havia a presença de glifosato, concluindo que um determinado nível de segurança só será alcançado após esse período.

A preocupação com a contaminação da água para consumo humano por agrotóxicos e outras substâncias que interferem no seu padrão de potabilidade fez com que o Ministério da Saúde publicasse em 2011 a portaria N° 2.914 que dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu

padrão de potabilidade. Dentro da portaria são estabelecidos valores máximos permitidos (VMP) de agrotóxicos na água de acordo com uma avaliação quantitativa de risco químico; entre eles o glifosato e seu principal metabólito ácido aminometilfosfônico (AMPA) que somados possuem VMP de 500 µg/L.

## 2.2 Determinação de glifosato em água

As características físico-químicas do glifosato (solubilidade em água, insolubilidade em solventes orgânicos, alta polaridade, baixa volatilidade, ausência de grupos cromóforos, entre outras) dificultam sua análise. Para que a determinação do glifosato seja possível é comum que sejam utilizadas técnicas de extração ou derivação para que o herbicida se adeque à técnica escolhida.

Extrações de glifosato e seu principal metabólito em amostras de água são feitas, em geral, utilizando-se resinas de troca iônica ou, ainda, com prévia derivação e transformação em compostos apolares que podem ser, em função do agente derivatizante, mais facilmente extraídos (AMARANTE JUNIOR *et al.*, 2002a).

Em ABDULLAH *et al.* (1995) foi utilizado extração com diclorometano e a amostra foi concentrada por evaporação rotativa e posteriormente o glifosato e seu metabólito AMPA foram determinados diretamente por cromatografia líquida de alta eficiência com reator pós-coluna e detector de fluorescência.

Também são relatados na literatura o uso de técnicas eletroanalíticas para a determinação de glifosato. Em Garcia e Rollemberg (2007) e Alza-Camacho *et al.*(2016) foram utilizadas técnicas de voltametria.

Garcia e Rollemberg (2007) fizeram uma comparação entre a determinação de glifosato utilizando eletrodo metálico de cobre e eletrodo de gota pendente de mercúrio como eletrodo de trabalho e comparou-se também os resultados obtidos utilizando voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Já em Alza-Camacho *et al.*(2016), o estudo foi realizado usando um eletrodo de trabalho de carvão vítreo e validaram o método para determinação de glifosato por voltametria de onda quadrada.

COUTINHO e MAZO (2007) estudaram o comportamento do complexo Cu(II)-GLIFOSATO utilizando voltametria de onda quadrada e espectrofotometria. O complexo apresentou duas bandas de absorção na faixa ultravioleta-visível, uma a 231 nm e outra a 731 nm. Os resultados obtidos pelos autores mostraram que o glifosato pode ser detectado na forma de complexo metálico, sem derivatização.

### 2.3 Cromatografia de íons

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

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

Na cromatografia de íons é possível utilizar diferentes detectores como: detector de condutividade, detector amperométrico, detector potenciométrico, detector espectrofotométrico que utiliza radiação UV/Visível e detecção por fluorescência. Também é possível utilizar detectores acoplados com espectrômetros de massa (MS) e espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Neste trabalho, foi utilizado o detector de condutividade.

Os detectores de condutividade apresentam muitas propriedades de um detector ideal. Eles podem ser altamente sensíveis, são universais para as espécies carregadas e, como regra, respondem de uma forma previsível às alterações na concentração (SKOOG *et al.*, 2013)

### 2.4 Validação de método

A validação analítica é a avaliação sistemática de um método por meio de ensaios experimentais de modo a confirmar e fornecer evidências objetivas de que os requisitos específicos para seu uso pretendido são atendidos (ANVISA, 2017). Deste modo, o objetivo de uma validação é garantir a confiabilidade dos resultados obtidos.

Os parâmetros avaliados para a metodologia proposta para determinação de glifosato em água foram linearidade, seletividade, recuperação, precisão, limite de detecção e limite de quantificação.

### **2.4.1 Linearidade**

Linearidade é a capacidade de o método produzir resultados diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado. De uma forma mais geral, a linearidade é a capacidade de o procedimento analítico produzir curvas de calibração que podem ser adequadamente ajustadas pela equação de uma reta (função afim) (MAPA, 2011).

### **2.4.2 Seletividade**

A seletividade é a extensão na qual um procedimento analítico pode determinar analito(s) particular(es) em mistura(s) ou matriz(es) sem a interferência de outros componentes de comportamento semelhante. Portanto, é a capacidade do procedimento analítico de discriminar entre a substância a analisar e substâncias análogas (isômeros, metabólitos, produtos de degradação, substâncias endógenas, componentes da matriz, isóbaros e componentes que possam gerar interferência poliatômica, entre outras) (MAPA, 2011).

### **2.4.3 Recuperação**

A recuperação tem por objetivo corrigir o resultado da análise dos erros sistemáticos oriundos dos efeitos de extração ou digestão e das perdas advindas de todas as etapas da marcha analítica, realizadas até a leitura da resposta instrumental, tais como limpeza (clean-up), diluições ou pré-concentração, derivatizações, secagens (MAPA, 2011). Para calcular o fator de recuperação utiliza-se a seguinte equação:

$$\text{Recuperação}(\%) = \frac{\text{Concentração média experimental}}{\text{Concentração teórica}} \times 100 \quad (1)$$

### **2.4.4 Precisão**

Representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos de uma mesma amostra, amostras semelhantes ou padrões, sob condições definidas (RIBANI et al., 2004). Esta é considerada em três níveis:

#### **2.4.4.1 Repetitividade (precisão intracorrída)**

A repetitividade (“repeatability”) representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições de medição,

chamadas condições de repetitividade: mesmo procedimento; mesmo analista; mesmo instrumento usado sob as mesmas condições; mesmo local; repetições em um curto intervalo de tempo (RIBANI *et al.*, 2004).

#### **2.4.4.2 Precisão intermediária (precisão intercorridas)**

Indica o efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes dias ou diferentes analistas ou diferentes equipamentos ou uma combinação destes fatores (RIBANI *et al.*, 2004).

#### **2.4.4.3 Reprodutibilidade (precisão interlaboratorial)**

É o grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma amostra, efetuadas sob condições variadas (mudança de operador, local, equipamentos, etc.)<sup>46</sup>. A reprodutibilidade refere-se aos resultados dos estudos de colaboração entre laboratórios e deve ser considerada em situações como a padronização de procedimentos analíticos a serem incluídos, por exemplo, em farmacopéias, procedimentos do CODEX, etc. (RIBANI *et al.*, 2004).

Neste trabalho a precisão foi avaliada a nível de repetitividade do método.

## **2.5 Limite de detecção e limite de quantificação**

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental (RIBANI *et al.*, 2004). A estimativa do limite de detecção pode ser feita através da comparação do sinal que de ser 3 vezes superior ao ruído da linha de base. O cálculo do LD pode ser realizado através do desvio padrão e da inclinação da curva de calibração:

$$LD = \frac{3,3xDP}{b} \quad (2)$$

Onde:

DP = Desvio padrão

b= coeficiente angular da curva de calibração

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental (RIBANI *et al.*, 2004). O LQ também pode ser determinado através da comparação do sinal com o ruído

da linha de base e será considerado como limite de quantificação aquela concentração que produza relação sinal-ruído superior a 10:1. Assim como o limite de detecção, o LQ pode ser calculado pelo desvio padrão e a inclinação da curva de calibração:

$$LQ = \frac{10 \times DP}{b} \quad (3)$$

Onde:

DP = Desvio padrão

b = coeficiente angular da curva de calibração

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

Validar a metodologia para a determinação do herbicida glifosato em água por cromatografia de íons com detector de condutividade.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Determinar a linearidade, a seletividade, a precisão, a recuperação e os limites de detecção e quantificação da metodologia para determinação de glifosato por cromatografia de íons utilizando detector de condutividade.
- Aplicar a metodologia para determinação de glifosato em amostras de água tratada de municípios do interior do estado do Ceará.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais e reagentes

Os reagentes utilizados foram ácido sulfúrico, carbonato de sódio e bicarbonato de sódio, todos com grau de pureza analítico e fornecidos pela Sigma Aldrich e no preparo de soluções foi utilizada água pura tipo 1 obtida através do sistema Milli-Q - 18,2 MΩ cm (Millipore, EUA). O padrão de glifosato utilizado foi o Pestanal<sup>®</sup> da Sigma Aldrich.

Como materiais foram utilizados filtros Millex de 0,45 μm e filtros C18, vials limpos e com tampa, seringa, micropipeta de 50 μL, 200 μL e 1000 μL e balões volumétricos de 10, 25, 100, 1000 e 2000 mL.

### 4.2 Equipamentos

O cromatógrafo utilizado para os experimentos foi o IC 883 PLUS da Metrohm (figura 6), com a coluna Metrosep A Supp 5 - 150/4.0 cujo substrato consiste em álcool polivinílico com grupos de amônio quaternário e a pré-coluna Metrosep A Supp 4/5 Guard 4.0. A determinação de glifosato foi realizada em modo isocrático.

*Figura 6 - Cromatógrafo IC 883 Plus*



*(Fonte: Metrohm)*

### 4.3 Condições cromatográficas

O software utilizado no equipamento foi o MagIC Net 3.2 e as condições cromatográficas encontram-se na tabela 2:

Tabela 2 - Condições cromatográficas utilizadas para a determinação de glifosato

<b>Eluente</b>	Solução de carbonato de Sódio 6,4 mmol/L e bicarbonato de Sódio 2,0 mmol/L
<b>Solução supressora</b>	ácido sulfúrico 500 mmol/L
<b>Vazão do sistema</b>	0,7 mL/min
<b>Pressão do sistema</b>	2- 15 MPa
<b>Volume de injeção</b>	100 µL
<b>Detector</b>	Detector de condutividade
<b>Amostrador</b>	863 Compact Autosampler
<b>Tempo de retenção do glifosato</b>	18,60 minutos
<b>Tempo de registro</b>	22 minutos

A solução supressora para os ânions é utilizada para diminuir a condutividade de fundo do eluente, minimizar o ruído da linha de base do cromatograma e otimizar a razão sinal-ruído e a fase móvel para o método de determinação de glifosato é a responsável por levar as amostras até a coluna, onde há troca de íons do material com a solução.

Após a separação a amostra passa pelo sistema supressor e é levada para o detector de condutividade.

#### 4.4 Validação da metodologia de determinação de glifosato em água

##### 4.4.1 Linearidade

Preparou-se uma solução estoque com o padrão de glifosato com concentração de 100 mg/L e a partir desta foram preparadas soluções de 10 mL diluídas para obter concentrações de 0,05; 0,10; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mg/L.

Os pontos selecionados foram preparados por um mesmo analista, utilizando os mesmos procedimentos para preparar todos os pontos. Foram elaboradas três curvas analíticas, cada uma possuindo sete pontos, ou seja, utilizando as soluções diluídas preparadas anteriormente e injetando-as em triplicata.

Com os dados obtidos, foram plotados gráficos de curvas de calibração no programa no programa Excel e calculou-se os coeficientes angulares, lineares e coeficientes de determinação ( $R^2$ ); também foram calculados a média, o desvio padrão e o coeficiente de variação do método.

O coeficiente de correlação (R) foi calculado utilizando o *software* Action Stat.

#### **4.4.2 Seletividade**

Para a análise de seletividade do método de determinação do glifosato foram realizadas injeções da matriz, que neste caso é a água ultrapura tipo 1, e em seguida injetou-se uma amostra da matriz fortificada com uma concentração de 1 mg/L da solução padrão de glifosato para comprovar que os resultados não são afetados pelos outros constituintes da matriz. As amostras foram filtradas com filtro Millex com poros de 0,45 µm diretamente para os vials de injeção para que todos os particulados ou sólidos suspensos presentes fossem removidos e todas as injeções foram feitas em duplicata.

Através dos resultados, foram calculados o desvio padrão e o coeficiente de variação do método.

#### **4.4.3 Recuperação**

As amostras devem ser recuperadas com o analito em pelo menos três diferentes concentrações: baixa, média e alta, da faixa de uso do método. Deste modo, foram utilizadas amostras fortificadas com as concentrações de 0,05; 0,5 e 2,00 mg/L.

O processo consiste na filtragem das amostras fortificadas usando filtros C18 para a purificação. A função do filtro consiste em reter impurezas presentes na amostra sem a retenção do analito, ou seja, sem a retenção do glifosato. Para calcular o percentual de recuperação deve-se dividir o valor de concentração obtido pelo valor de concentração teórico e multiplicar por 100, como foi citado anteriormente na equação 1.

#### **4.4.4 Repetitividade (precisão intracorrida)**

A concordância entre os resultados deve estar inserida dentro de um curto período de tempo com o mesmo analista e a mesma instrumentação, contemplando o intervalo linear do método, ou seja, três concentrações diferentes, devendo estar entre estes o menor, o médio e o maior ponto da curva de calibração. Foram verificadas as concentrações de 0,05; 0,50 e 2,00 mg/L, cada uma preparada seis vezes e foram calculados a média das concentrações obtidas, os desvios padrão e os coeficientes de variação para verificar a repetitividade do método.

#### 4.4.5 Limite de detecção e limite de quantificação

Com os dados obtidos no ensaio de linearidade e das curvas de calibração calculou-se os desvios padrão das respostas e os coeficientes angulares. Os valores foram aplicados na equação 1 e na equação 2 para calcular respectivamente, o limite de detecção e o limite de quantificação.

#### 4.5 Aplicação do método em amostras de água para abastecimento

As amostras de água utilizadas neste trabalho foram coletadas por agentes da Secretaria de Saúde do Ceará, dentro do Programa Nacional de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (VIGIAGUA), cujo objetivo é avaliar a qualidade e a segurança da água para consumo humano e garantir à população o acesso à água em quantidade suficiente e qualidade compatível com o padrão de potabilidade estabelecido na legislação vigente, como parte integrante das ações de promoção da saúde e prevenção dos agravos transmitidos pela água. Entre diversos outros parâmetros monitorados pelo programa está o de agrotóxicos em água.

Com base na diretriz do Sistema Único de Saúde – SUS que orienta o processo de descentralização das ações e serviços de saúde e os processos de negociação e pactuação entre os gestores (Pacto pela Saúde 2006, Portaria/GM n.º 399 de 22 de fevereiro de 2006), o estado do Ceará está regionalizado em 22 microrregiões (Coordenadorias Regionais de Saúde, CRES) e 5 macrorregiões de saúde. Foram recebidas amostras de água de 108 municípios do estado do Ceará, divididos em 13 CRES diferentes. A relação das amostras e municípios encontra-se na tabela 3.

**Tabela 3 - Relação de amostras recebidas com a CRES correspondente.**

Nº da amostra	Município	CRE S	Nº da amostra	Município	CRES	Nº da amostra	Município	CRES
1	Umirim	6	37	Reriutaba	11	73	Lavras da Mangabeir a	17
2	Miraíma	6	38	Santana do Acaraú	11	74	Umari	17
3	Itapipoca	6	39	Senador Sá	11	75	Orós	17
4	Uruburetama	6	40	Sobral	11	76	Acaraú	12
5	Trairi	6	41	Ubajara	13	77	Cruz	12
6	Tururu	6	42	Croatá	13	78	Bela Cruz	12

Tabela 3 - Relação de amostras recebidas com a CRES correspondente.

Nº da amostra	Município	CRE S	Nº da amostra	Município	CRES	Nº da amostra	Município	CRES
7	Amontada	6	43	Guaraciaba do Norte	13	79	Marco	12
8	Aracati	7	44	São Benedito	13	80	Jijoca de Jericoacoara	12
9	Fortim	7	45	Viçosa do Ceará	13	81	Itarema	12
10	Icapuí	7	46	Ibiapina	13	82	Abaiara	19
11	Itaiçaba	7	47	Carnaubal	13	83	Aurora	19
12	Acarape	3	48	Tianguá	13	84	Barro	19
13	Barreira	3	49	Alto Santo	10	85	Brejo Santo	19
14	Guaiúba	3	50	Iracema	10	86	Jati	19
15	Maracanaú	3	51	Jaguaribara	10	87	Mauriti	19
16	Maranguape	3	52	Jaguaribe	10	88	Milagres	19
17	Pacatuba	3	53	Limoeiro do Norte	10	89	Penaforte	19
18	Palmácia	3	54	Quixeré	10	90	Porteiras	19
19	Redenção	3	55	São João do Jaguaribe	10	91	Arneiroz	14
20	Hidrolândia	11	56	Potiretama	10	92	Aiuaba	14
21	Alcântaras	11	57	Pereiro	10	93	Parambu	14
22	Cariré	11	58	Santa Quitéria	11	94	Altaneira	20
23	Catunda	11	59	Varjota	11	95	Araripe	20
24	Coreaú	11	60	Ererê	10	96	Campos Sales	20
25	Forquilha	11	61	Tauá	14	97	Crato	20
26	Frecheirinha	11	62	Itatira	5	98	Farias Brito	20
27	Graça	11	63	Boa Viagem	5	99	Salitre	20
28	Groaíras	11	64	Madalena	5	100	Santana do Cariri	20
29	Irauçuba	11	65	Caridade	5	101	Tarrafas	20

**Tabela 3 - Relação de amostras recebidas com a CRES correspondente.**

<b>Nº da amostra</b>	<b>Município</b>	<b>CRE S</b>	<b>Nº da amostra</b>	<b>Município</b>	<b>CRES</b>	<b>Nº da amostra</b>	<b>Município</b>	<b>CRES</b>
<b>30</b>	Ipu	11	<b>66</b>	Canindé	5	<b>102</b>	Várzea Alegre	20
<b>31</b>	Massapê	11	<b>67</b>	Paramoti	5	<b>103</b>	Assaré	20
<b>32</b>	Uruoca	11	<b>68</b>	Tabuleiro do Norte	10	<b>104</b>	Caririaçu	21
<b>33</b>	Meruoca	11	<b>69</b>	Baixio	17	<b>105</b>	Juazeiro do Norte	21
<b>34</b>	Mucambo	11	<b>70</b>	Cedro	17	<b>106</b>	Missão Velha	21
<b>35</b>	Pacujá	11	<b>71</b>	Icó	17	<b>107</b>	Jardim	21
<b>36</b>	Pires Ferreira	11	<b>72</b>	Ipaumirim	17	<b>108</b>	Barbalha	21

As amostras foram armazenadas em frasco âmbar e refrigeradas a 4°C até o momento da análise. Para a leitura das 108 amostras de água para abastecimento foram realizadas diluições na proporção de 1:20 para evitar picos muito largos nos cromatogramas e saturação da coluna. Após as diluições as amostras foram filtradas com filtros Millex com poros de 0,45 µm diretamente para os vials e injetadas no cromatógrafo seguindo os parâmetros já definidos pela validação.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Validação da metodologia

#### 5.1.1 Linearidade

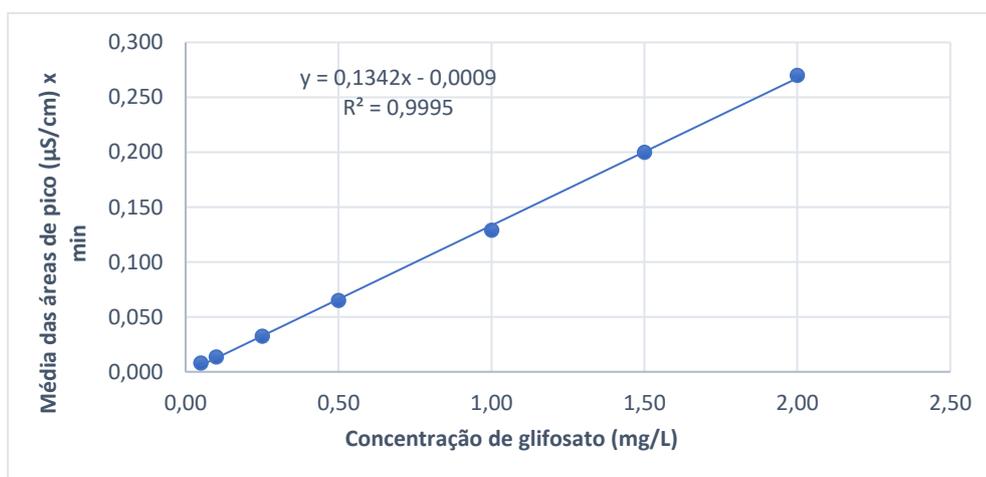
Para determinar a linearidade do método foram elaboradas três curvas analíticas, com as concentrações de 0,05; 0,10; 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mg/L e foram injetadas em duplicata. A tabela 4, elaborada através do programa Excel, mostra a média das concentrações e das áreas de pico obtidas para as três curvas, assim como o desvio padrão e os coeficientes de variação obtidos através dos três preparos :

Tabela 4 - Resultados obtidos no ensaio de linearidade do método

Padrão (mg/L)	Concentrações (mg/L)	Áreas de pico ( $\mu\text{S/cm}$ ) x min	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação (%)
0,05	0,0691	0,008	0,001	17,678
0,10	0,1065	0,014	0,002	15,713
0,25	0,2957	0,033	0,002	6,527
0,50	0,4900	0,065	0,003	4,351
1,00	0,9713	0,129	0,003	2,193
1,50	1,4832	0,200	0,003	1,414
2,00	2,0298	0,270	0,007	2,619

A figura 7 mostra a curva de calibração, também plotada através do programa Excel, com os coeficientes linear e angular para o método bem como seu coeficiente de determinação ( $R^2$ ):

Figura 7 - Curva de calibração do método para determinação de glifosato



O coeficiente de determinação  $R^2$  foi de 0,9995, o que significa uma boa linearidade na faixa de concentração estudada.

Já o coeficiente de correlação (R) foi calculado através do *software* Action Stat e foi obtido um valor de  $R = 0,9997$  que é superior ao coeficiente de correlação recomendado pela ANVISA (2003) que é igual a 0,99.

### 5.1.2 Seletividade

Para a análise de seletividade do método de determinação do glifosato foram realizadas injeções da matriz, que neste caso é a água ultrapura tipo 1, e em seguida injetou-se uma amostra da matriz fortificada com uma concentração de 1 mg/L da solução padrão de glifosato para comprovar que os resultados não são afetados pelos outros constituintes da matriz.

As amostras foram filtradas com filtro Millex com poros de 0,45  $\mu\text{m}$  diretamente para os vials de injeção para que todos os particulados ou sólidos suspensos presentes fossem removidos. Todas as injeções foram feitas em duplicata. Os cromatogramas das figuras 8 a figura 13 foram gerados pelo software MagIC Net 3.2 e os resultados calculados para médias, desvios-padrão e coeficientes de variação encontram-se na tabela 5:

Figura 8 - Cromatograma da amostra de água sem adição de glifosato replicata n ° 1

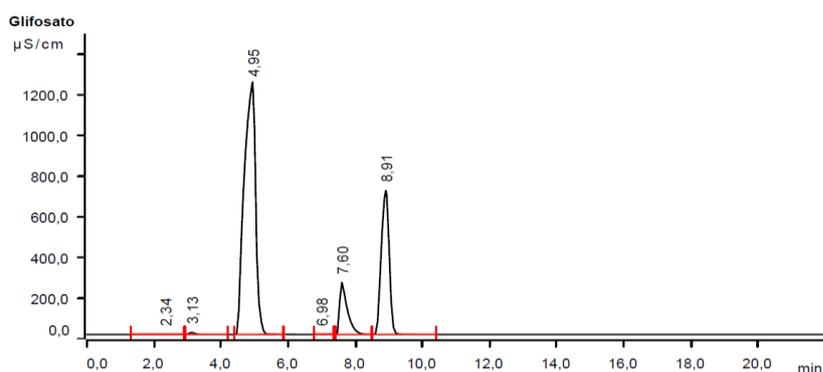


Figura 9 - Cromatograma da amostra de água sem adição de glifosato replicata n ° 2

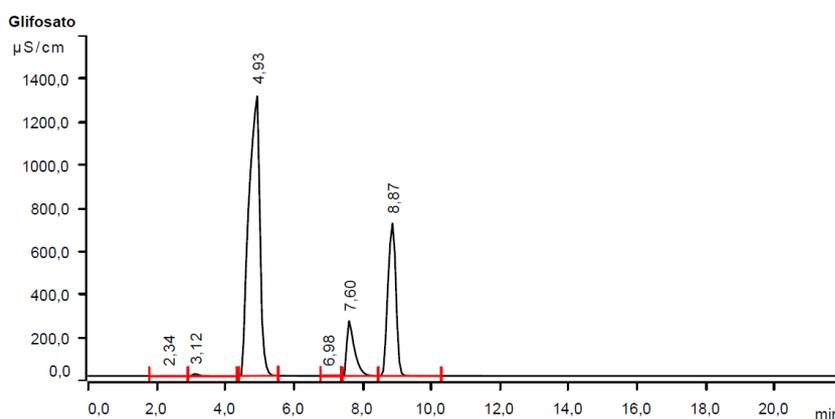


Figura 10 - Cromatograma da amostra de água com adição de glifosato (1 mg/L) replicata n°1

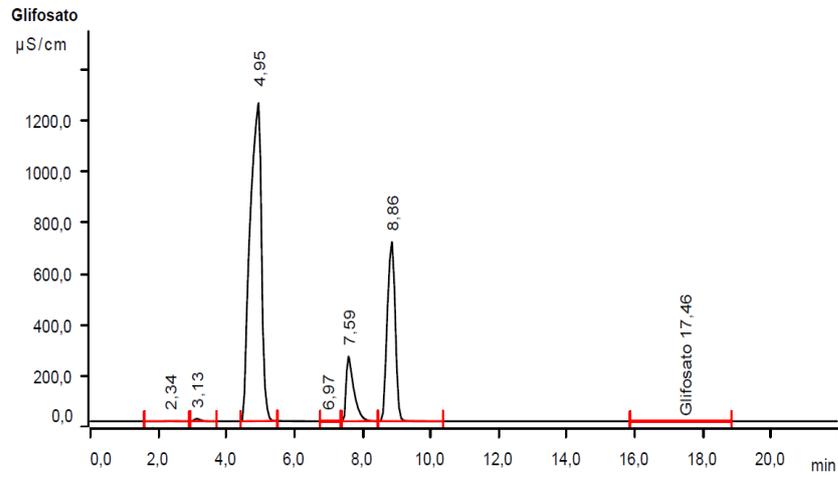


Figura 11 Zoom do cromatograma da amostra de água com adição de glifosato (1 mg/L) replicata n°1

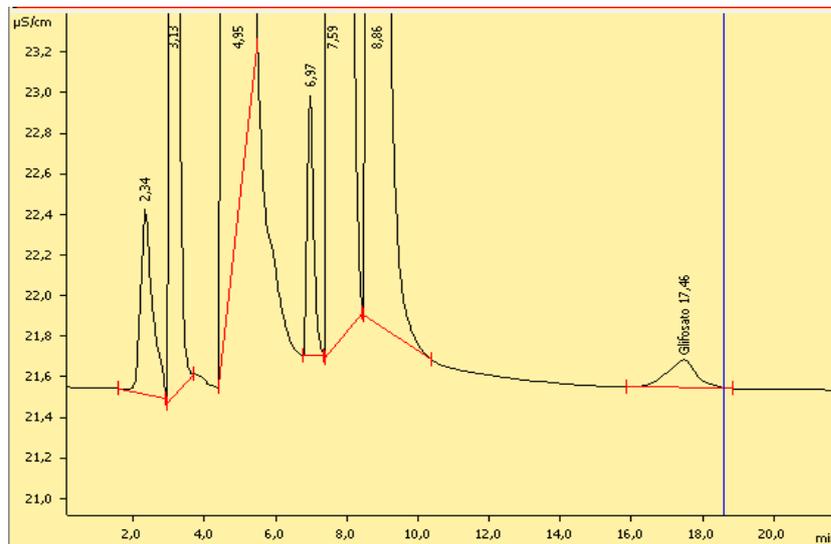


Figura 12 - Cromatograma da amostras de água com adição de glifosato (1 mg/L) replicata n°2

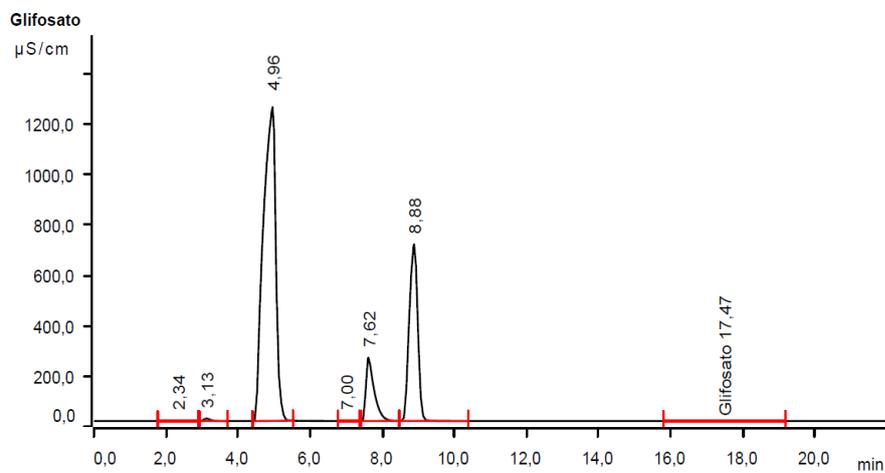


Figura 13 Zoom do cromatograma da amostra de água com adição de glifosato (1 mg/L) replicata n°2

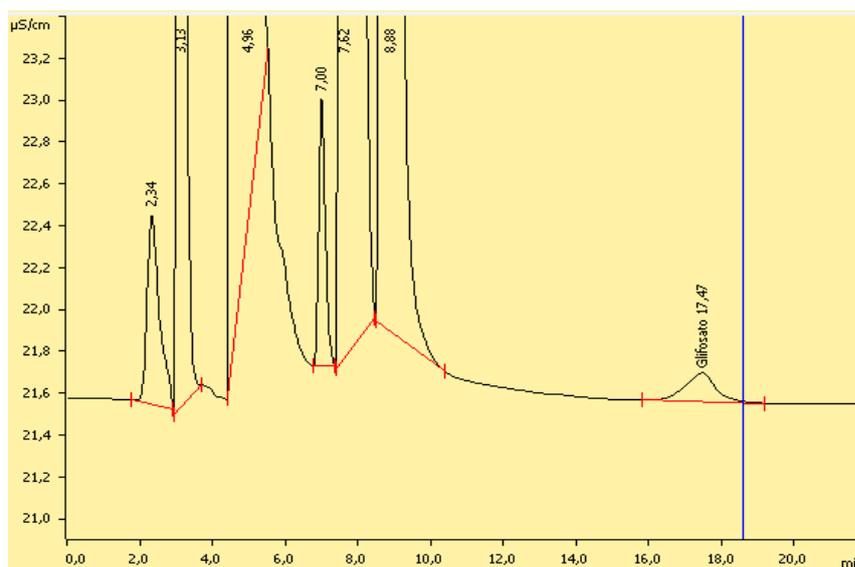


Tabela 5- Resultados para o ensaio de seletividade

Amostras	Área do pico 1 (µS/cm) x min	Concentração 1 (mg/L)	Área do pico 2 (µS/cm) x min	Concentração 2 (mg/L)	Média da concentração	Desvio padrão	Coefficiente de variação (%)
Água ultrapura tipo 1	-	0	-	0	0	0	0
Água ultrapura fortificada com 1 mg/L de Glifosato	0,136	0,913	0,133	0,899	0,906	0,010	1,093

Através dos resultados verificou-se que o método apresenta seletividade porque não houve eluição de nenhum interferente no tempo de retenção do glifosato na amostra de água ultrapura fortificada com a concentração de 1 mg/L e o pico mostrou-se bem separado dos demais componentes presentes na amostra. Ao utilizar os mesmos parâmetros cromatográficos para o método de determinação de ânions, não há eluição de nenhuma das espécies analisadas (fluoreto, cloreto, brometo, nitrato, fosfato e sulfato) no tempo de retenção do glifosato.

### 5.1.3 Recuperação

Para o teste de recuperação foram utilizadas amostras fortificadas com as concentrações de 0,05; 0,5 e 2,00 mg/L. O processo consistiu na filtragem das amostras

fortificadas usando filtros C18 para reter impurezas sem a retenção do glifosato. A tabela 6 mostra a média para os resultados das triplicatas de cada concentração assim como seus desvios padrão, coeficientes de variação e coeficientes de recuperação calculados pela equação 1:

*Tabela 6 - Resultados para o experimento de recuperação*

Concentração (mg/L)	Média das concentrações (mg/L)	Desvio Padrão	Coeficiente	
			de variação (%)	Coeficiente de Recuperação (%)
0,05	0,034	0,004	10,431	67,333
0,50	0,416	0,002	0,501	83,133
2,00	1,841	0,131	7,131	92,050

A faixa dos coeficientes de recuperação encontra-se entre 67,333% e 92,050%, sendo o menor o coeficiente correspondente também ao menor nível de concentração (0,05 mg L<sup>-1</sup>). Os coeficientes de recuperação para as concentrações de 0,5 mg/L e 2,0 mg/L indicam uma boa recuperação do analito e o nível de concentração 0,5 mg/L apresentou o menor coeficiente de variação.

Em uma revisão bibliográfica realizada por AMARANTE JUNIOR et al. (2002a) sobre os métodos de extração e de determinação do glifosato foram relatadas faixas de recuperação de glifosato entre 67-100% utilizando extração em fase sólida com purificação em resina de troca iônica. A maior recuperação relata pelos mesmos autores (98,3%) foi obtida através de extração utilizando diclorometano e resina de troca aniônica (AG 1-X8) para purificação.

#### **5.1.4 Repetitividade (precisão intracorrida)**

Para verificar a repetitividade do método utilizou-se as concentrações de 0,05; 0,50 e 2,00 mg/L, cada uma preparada em seis replicatas e foram calculados a média das concentrações obtidas, os desvios padrão e os desvios padrão relativo para verificar a repetibilidade do método. A tabela 7 apresenta os resultados obtidos para os três níveis de concentração:

Tabela 7 - Resultados do teste de repetitividade para as soluções de 0,05 mg/L, 0,50 mg/L e 2,00 mg/L

Solução	0,05 ppm		0,50 ppm		2,00 ppm	
	Área	Concentração	Área	Concentração	Área	Concentração
1	0,008	0,067	0,067	0,506	0,269	2,012
2	0,007	0,059	0,062	0,469	0,270	2,019
3	0,008	0,067	0,063	0,477	0,271	2,027
4	0,007	0,059	0,065	0,491	0,271	2,027
5	0,008	0,067	0,062	0,469	0,268	2,004
6	0,006	0,052	0,066	0,499	0,272	2,034
<b>MÉDIA</b>	0,06294058		0,48398792		2,02286002	
<b>Desvio Padrão</b>	0,0008165		0,00213698		0,00147196	
<b>Coefficiente de variação (%)</b>	1,29724977		0,441535		0,07276629	

Foram obtidos coeficientes de variação entre 0,07% e 1,30 %, valores abaixo do que é estabelecido na literatura para análise de traços (20%) (RIBANI *et al.*, 2004). Desta forma, pode-se afirmar que o método possui boa concordância entre os resultados obtidos para os três níveis de concentração avaliados.

### 5.1.5 Limite de Detecção e limite de quantificação

Com os dados obtidos no ensaio de linearidade e das curvas de calibração calculou-se os desvios padrão das respostas e os coeficientes angulares. Os valores foram aplicados na equação 1 e na equação 2 para calcular respectivamente, o limite de detecção e o limite de quantificação:

$$LD = 0,016049 \text{ mg/L de glifosato}$$

$$LQ = 0,036529 \text{ mg/L de glifosato}$$

## 5.2 Resultados para a aplicação da metodologia em as amostras de água para abastecimento

Os cromatogramas (e suas respectivas legendas) das amostras dos 108 municípios cearenses foram elaborados pelo software MagIC Net 3.2 e reunidos de acordo com suas CRES nas figuras 14 à 39:

Figura 14 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 3ª CRES

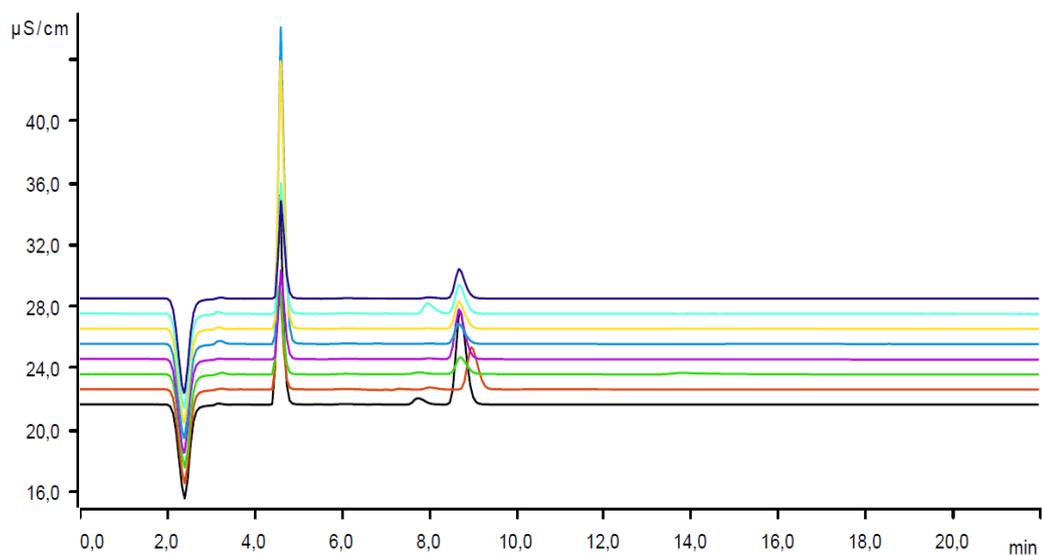


Figura 15 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 3ª CRES

Número	Identificação	Análise	Legenda
1	Amostra 12 (Acarape)	Glifosato	—
2	Amostra 13 (Barreira)	Glifosato	—
3	Amostra 14 (Guaiúba)	Glifosato	—
6	Amostra 17 (Pacatuba)	Glifosato	—
4	Amostra 15 (Maracanaú)	Glifosato	—
5	Amostra 16 (Maranguape)	Glifosato	—
7	Amostra 18 (Palmácia)	Glifosato	—
8	Amostra 19 (Redenção)	Glifosato	—

Figura 16 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 5ª CRES

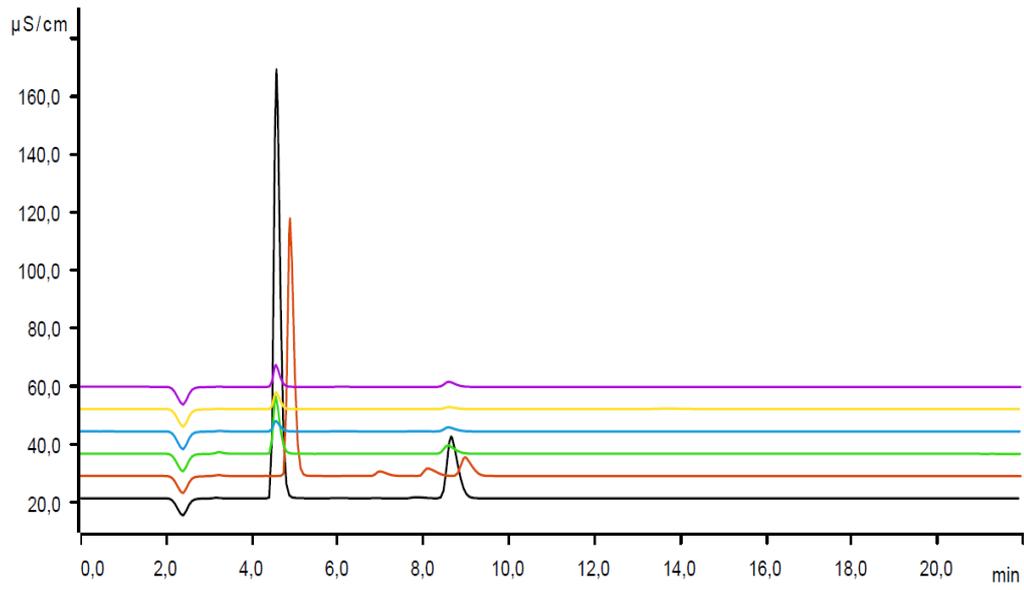


Figura 17 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 5ª CRES

Número	Identificação	Análise	Legenda
1	Amostra 62 (Itatira)	Glifosato	—
2	Amostra 63 (Boa Viagem)	Glifosato	—
3	Amostra 64 (Madalena)	Glifosato	—
4	Amostra 65 (Caridade)	Glifosato	—
5	Amostra 66 (Canindé)	Glifosato	—
6	Amostra 67 (Paramoti)	Glifosato	—

Figura 18 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 6ª CRES

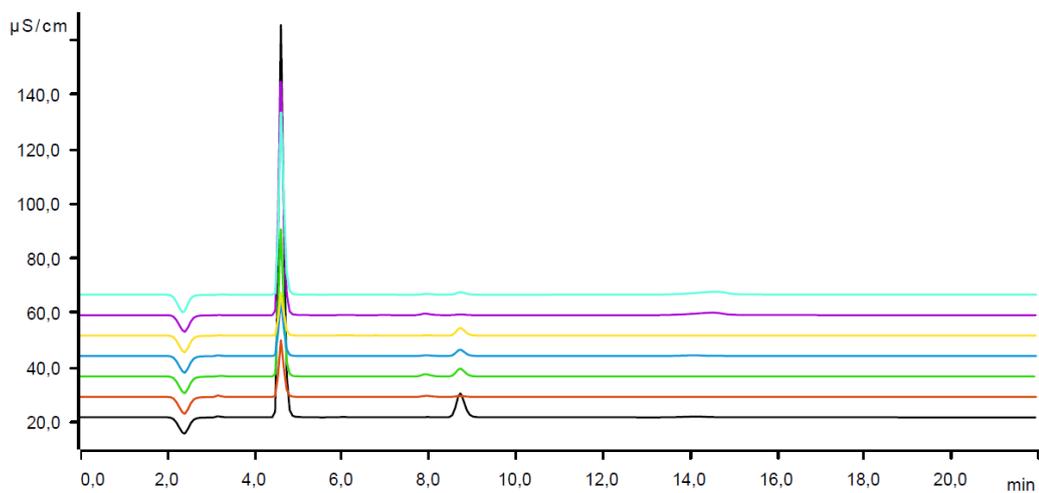


Figura 19 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 6ª CRES

Número	Identificação	Análise	Legenda
1	Amostra 01 (Umirim)	Glifosato	—
2	Amostra 02 (Miraima)	Glifosato	—
3	Amostra 03 (Itapipoca)	Glifosato	—
4	Amostra 04 (Uruburetama)	Glifosato	—
5	Amostra 05 (Trairi)	Glifosato	—
6	Amostra 06 (Tururu)	Glifosato	—
7	Amostra 07 (Amontada)	Glifosato	—

Figura 20 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 7ª CRES

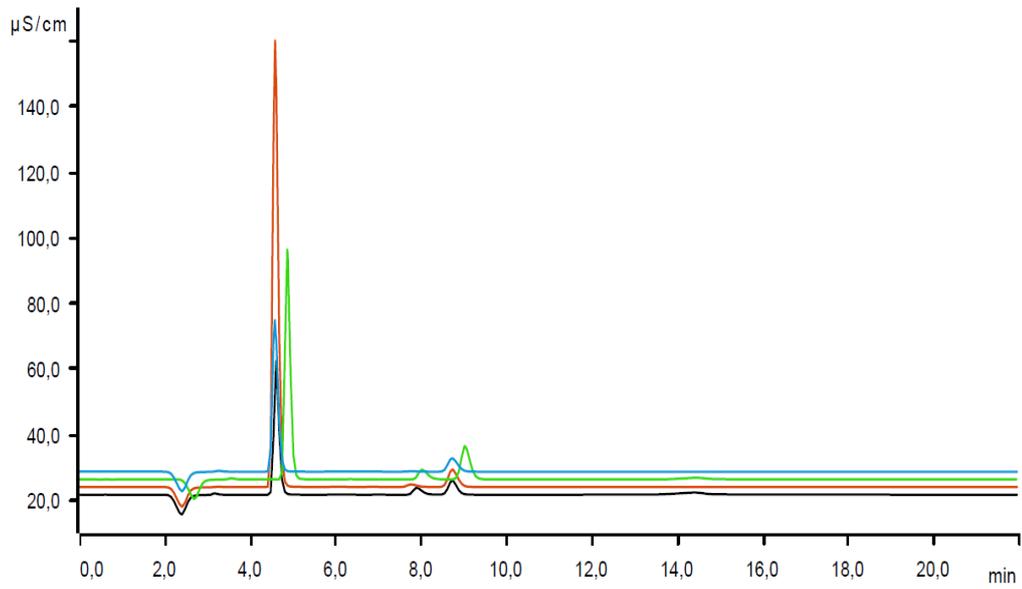


Figura 21 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 7ª CRES

Número	Identificação	Análise	Legenda
1	Amostra 08 (Aracati)	Glifosato	—
2	Amostra 09 (Fortim)	Glifosato	—
3	Amostra 10 (Icapuí)	Glifosato	—
4	Amostra 11 (Itaiçaba)	Glifosato	—

Figura 22 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 10ª CRES

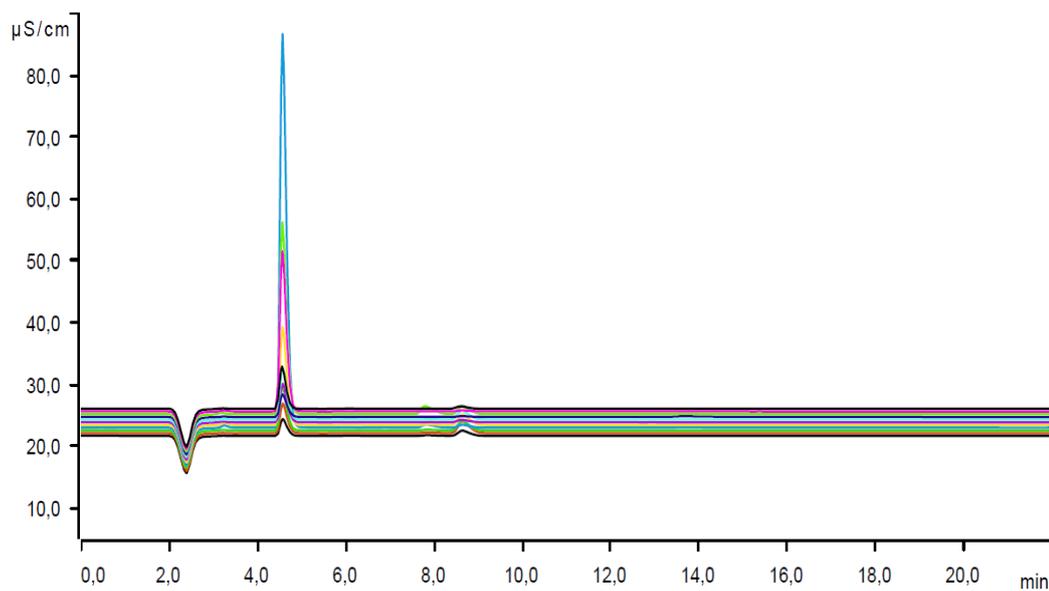


Figura 23 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 10ª CRES

Número	Identificação	Análise	Legenda
1	Amostra 49 (Alto Santo)	Glifosato	—
2	Amostra 50 (Iracema)	Glifosato	—
3	Amostra 52 (Jaguaribe)	Glifosato	—
4	Amostra 53 (Limoeiro do Norte)	Glifosato	—
5	Amostra 54 (Quixeré)	Glifosato	—
6	Amostra 51 (Jaguaribara)	Glifosato	—
7	Amostra 55 (São João do Jaguaribe)	Glifosato	—
8	Amostra 56 (Potiretama)	Glifosato	—
9	Amostra 60 (Ererê)	Glifosato	—
10	Amostra 57 (Pereiro)	Glifosato	—
11	Amostra 68 (Tabuleiro do Norte)	Glifosato	—

Figura 24 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 11ª CRES

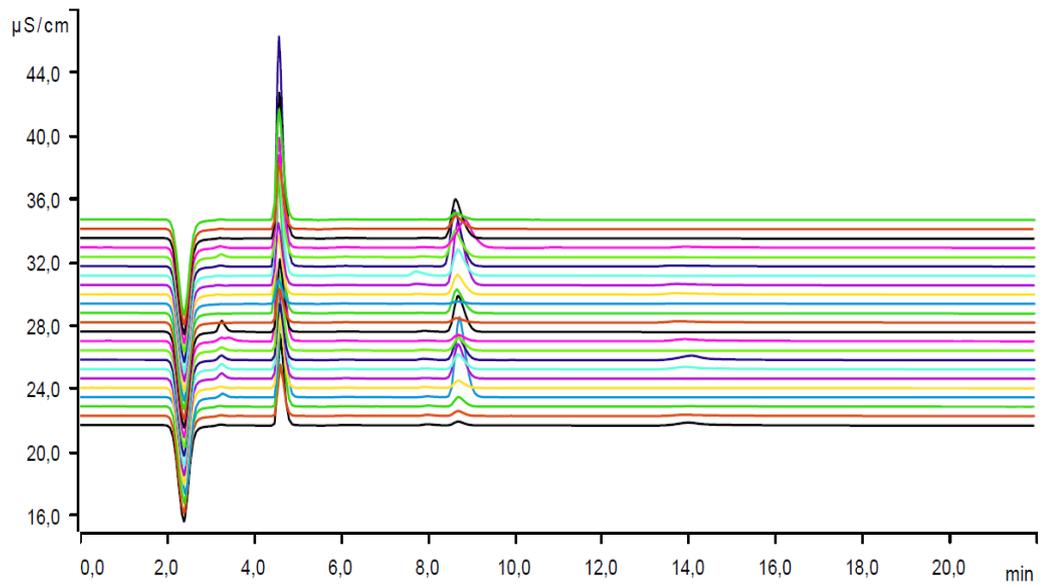


Figura 25 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 11ª CRES

Número	Identificação	Análise	Legenda
1	Amostra 20 (Hidrolândia)	Glifosato	—
2	Amostra 21 (Alcântaras)	Glifosato	—
3	Amostra 22 (Cariré)	Glifosato	—
4	Amostra 23 (Catunda)	Glifosato	—
5	Amostra 24 (Coreaú)	Glifosato	—
6	Amostra 25 (Forquilha)	Glifosato	—
7	Amostra 26 (Frecheirinha)	Glifosato	—
8	Amostra 27 (Graça)	Glifosato	—
9	Amostra 28 (Groaíras)	Glifosato	—
10	Amostra 29 (Irauçuba)	Glifosato	—
11	Amostra 30 (Ipu)	Glifosato	—
12	Amostra 31 (Massapê)	Glifosato	—
13	Amostra 32 (Uruoca)	Glifosato	—
14	Amostra 33 (Meruoca)	Glifosato	—
15	Amostra 34 (Mucambo)	Glifosato	—
16	Amostra 35 (Pacujá)	Glifosato	—
17	Amostra 36 (Pires Ferreira)	Glifosato	—
18	Amostra 38 (Santana do Acaraú)	Glifosato	—
19	Amostra 40 (Sobral)	Glifosato	—
20	Amostra 37 (Reriutaba)	Glifosato	—
21	Amostra 39 (Senador Sá)	Glifosato	—
22	Amostra 59 (Varjota)	Glifosato	—
23	Amostra 58 (Santa Quitéria)	Glifosato	—

Figura 26 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 12ª CRES

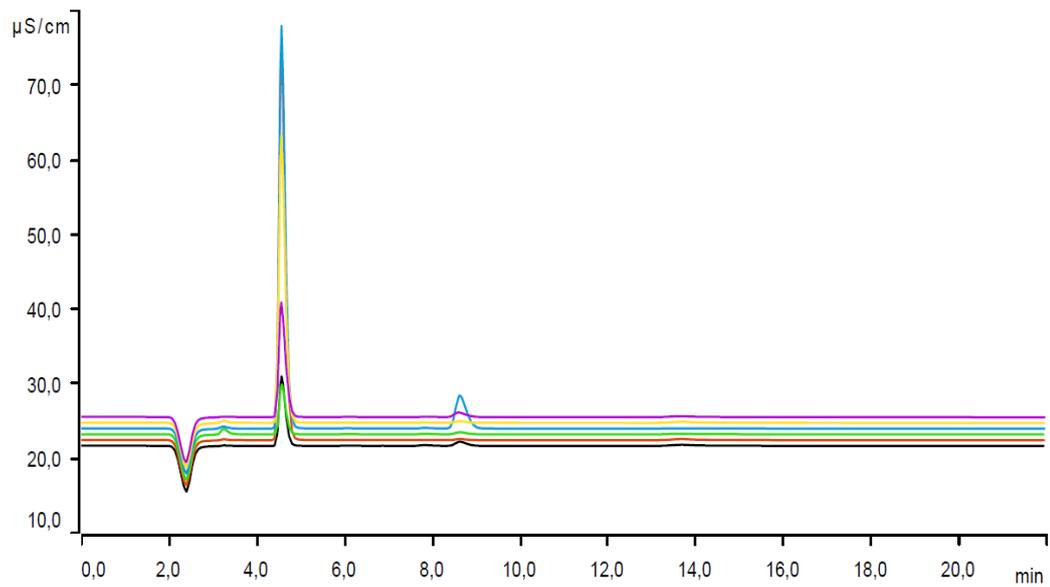


Figura 27 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 12ª CRES

Número	Identificação	Análise	Legenda
1	Amostra 76 (Acarau)	Glifosato	—
2	Amostra 77 (Cruz)	Glifosato	—
3	Amostra 78 (Bela Cruz)	Glifosato	—
4	Amostra 79 (Marco)	Glifosato	—
5	Amostra 80 (Jijoca de Jericoacoara)	Glifosato	—
6	Amostra 81 (Itarema)	Glifosato	—

Figura 28 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 13ª CRES

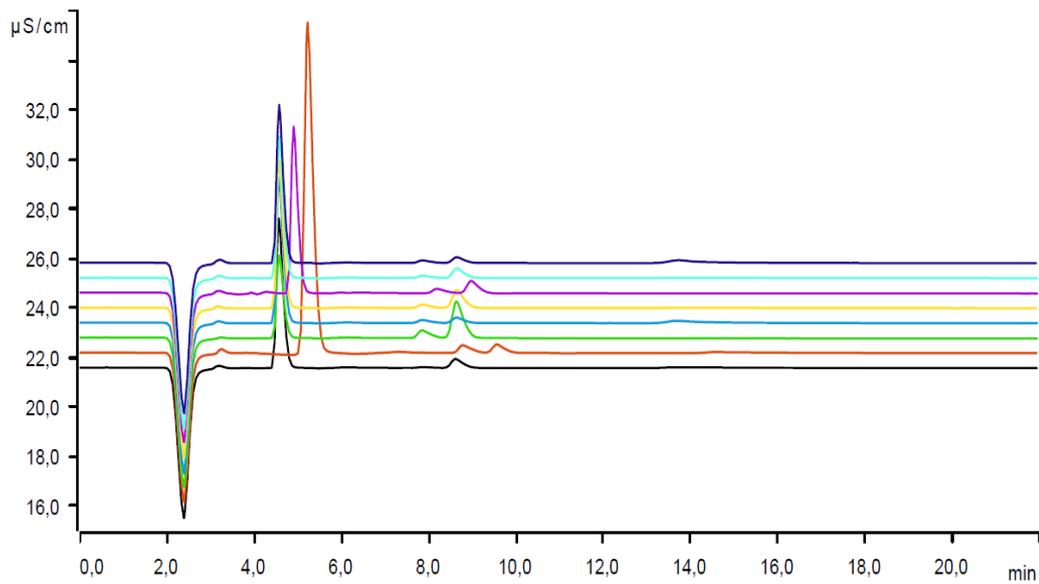


Figura 29 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 13ª CRES

Número	Identificação	Análise	Legenda
1	Amostra 41 (Ubajara)	Glifosato	—
2	Amostra 42 (Croatá)	Glifosato	—
3	Amostra 43 (Guaraciaba do Norte)	Glifosato	—
4	Amostra 44 (São Benedito)	Glifosato	—
5	Amostra 45 (Viçosa do Ceará)	Glifosato	—
6	Amostra 46 (Ibiapina)	Glifosato	—
7	Amostra 47 (Carnaubal)	Glifosato	—
8	Amostra 48 (Tianguá)	Glifosato	—

Figura 30 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 14ª CRES

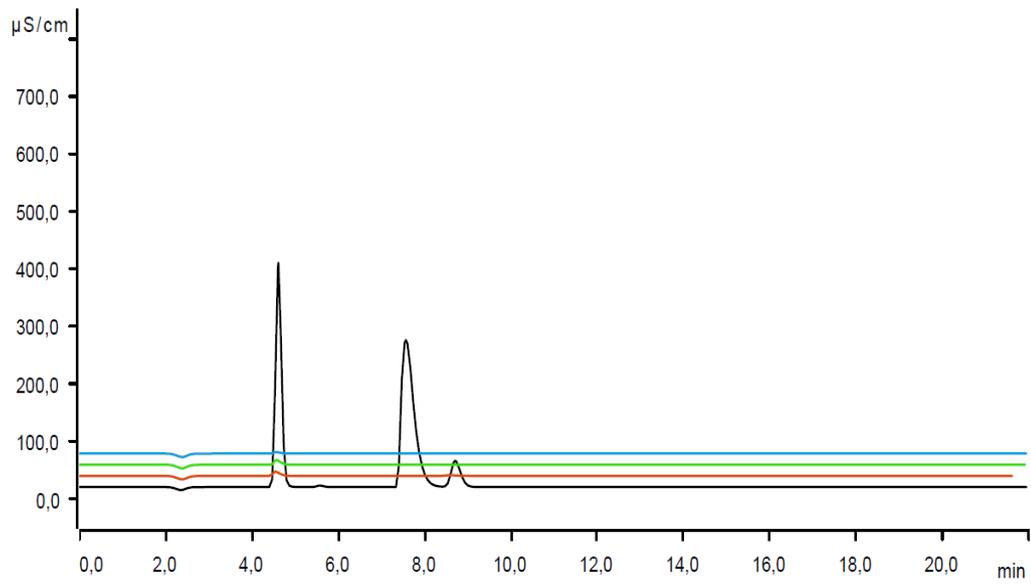


Figura 31 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 14ª CRES

Número	Identificação	Análise	Legenda
1	Amostra 61 (Tauá)	Glifosato	—
2	Amostra 91 (Arneiroz)	Glifosato	—
3	Amostra 92 (Aiuaba)	Glifosato	—
4	Amostra 93 (Parambu)	Glifosato	—

Figura 32 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 17ª CRES

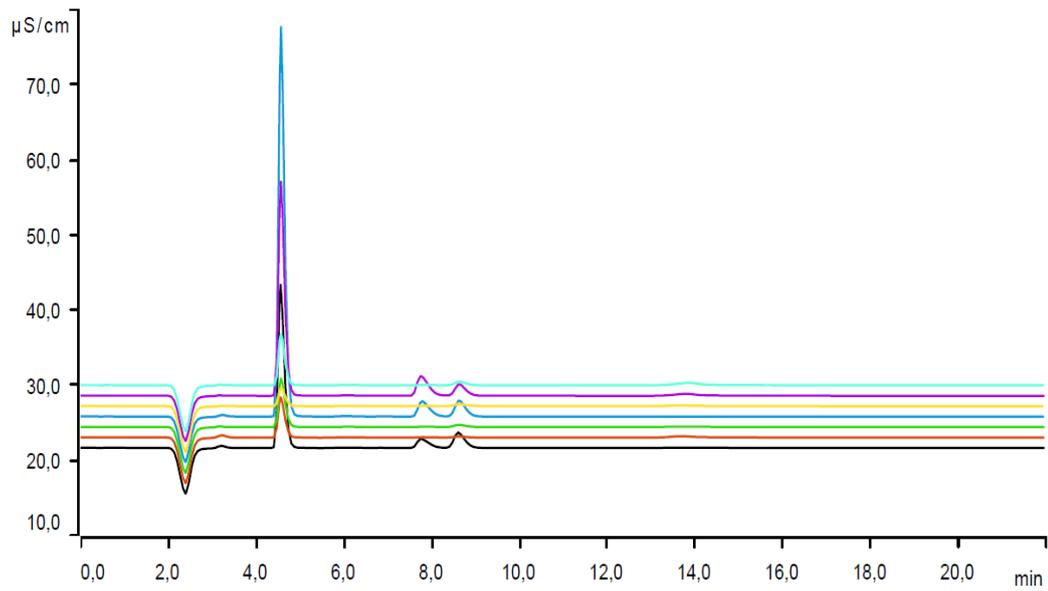


Figura 33 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 17ª CRES

Número	Identificação	Análise	Legenda
1	Amostra 69 (Baixio)	Glifosato	—
2	Amostra 70 (Cedro)	Glifosato	—
3	Amostra 71 (Icó)	Glifosato	—
4	Amostra 72 (Ipaumirim)	Glifosato	—
5	Amostra 73 (Lavras da Mangabeiras)	Glifosato	—
6	Amostra 74 (Umari)	Glifosato	—
7	Amostra 75 (Orós)	Glifosato	—

Figura 34 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 19ª CRES

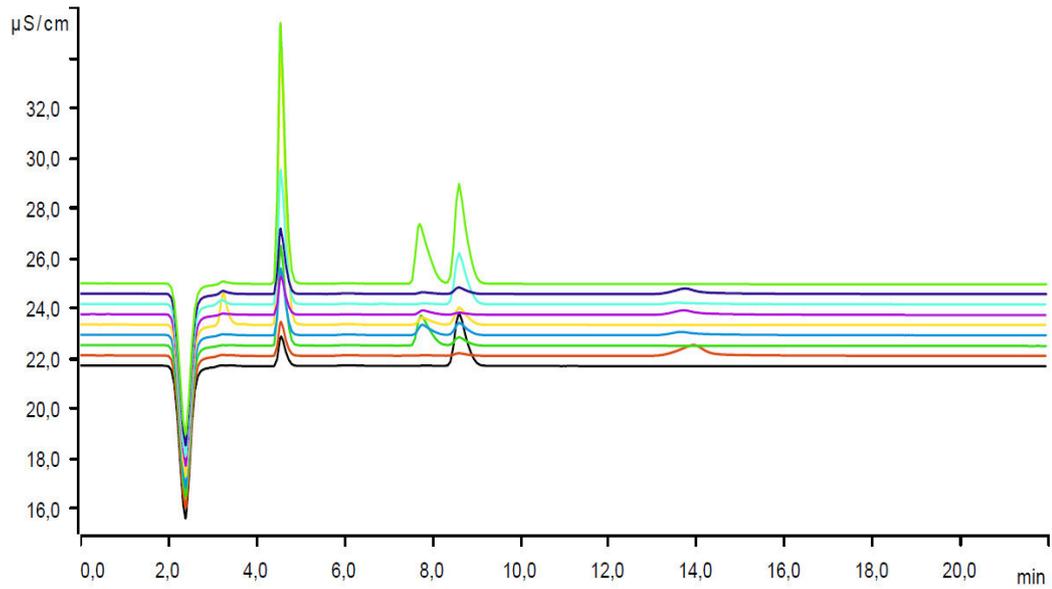


Figura 35 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 19ª CRES

Número	Identificação	Análise	Legenda
1	Amostra 82 (Abaíara)	Glifosato	—
2	Amostra 83 (Aurora)	Glifosato	—
3	Amostra 84 (Barro)	Glifosato	—
4	Amostra 85 (Brejo Santo)	Glifosato	—
5	Amostra 86 (Jati)	Glifosato	—
6	Amostra 87 (Mauriti)	Glifosato	—
7	Amostra 88 (Milagres)	Glifosato	—
8	Amostra 89 (Penaforte)	Glifosato	—
9	Amostra 90 (Porteiras)	Glifosato	—

Figura 36 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 20ª CRES

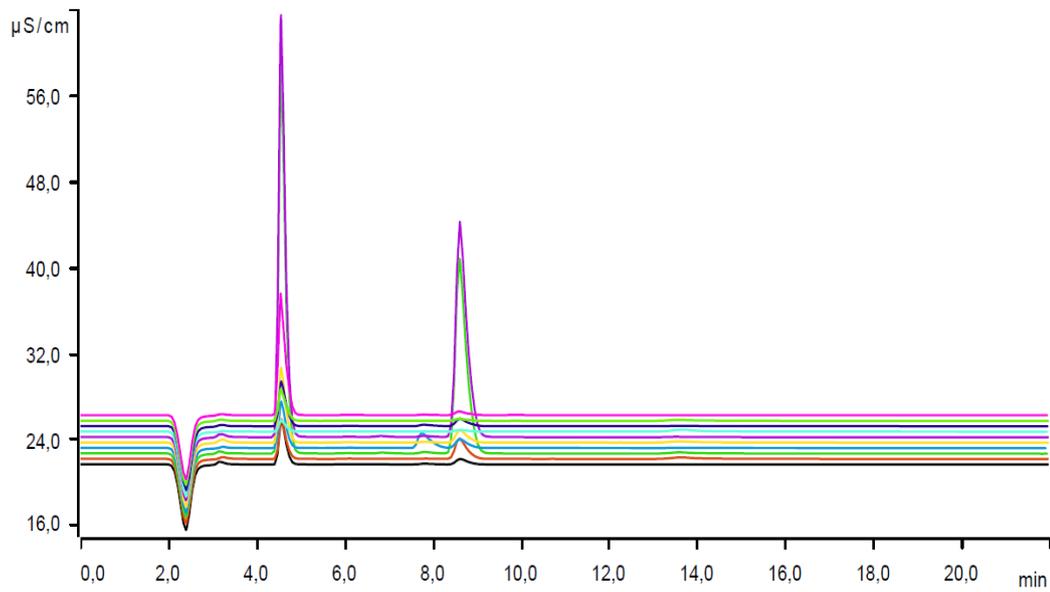


Figura 37 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 20ª CRES

Número	Identificação	Análise	Legenda
1	Amostra 94 (Altaneira)	Glifosato	—
2	Amostra 95 (Araripe)	Glifosato	—
3	Amostra 97 (Crato)	Glifosato	—
4	Amostra 96 (Campos Sales)	Glifosato	—
5	Amostra 98 (Farias Brito)	Glifosato	—
6	Amostra 99 (Salitre)	Glifosato	—
7	Amostra 100 (Santana do Cariri)	Glifosato	—
8	Amostra 101 (Tarrafas)	Glifosato	—
9	Amostra 102 (Várzea Alegre)	Glifosato	—
10	Amostra 103 (Assaré)	Glifosato	—

Figura 38 - Cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 21ª CRES

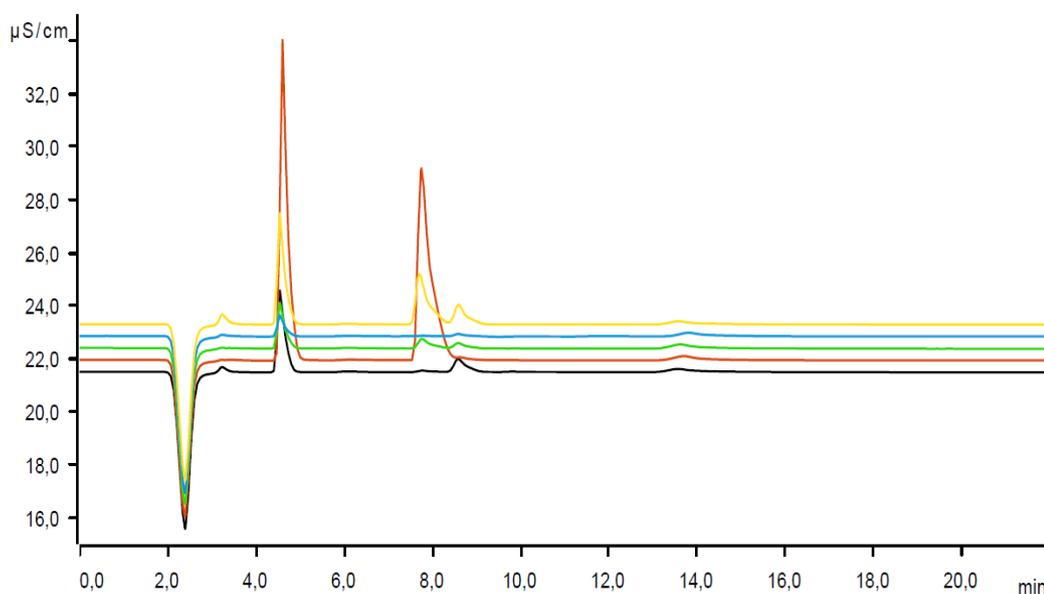


Figura 39 - Legenda do cromatograma referente aos resultados das amostras dos municípios da 21ª CRES

Número	Identificação	Análise	Legenda
1	Amostra 104 (Caririáçu)	Glifosato	—
2	Amostra 105 (Juazeiro do Norte)	Glifosato	—
3	Amostra 106 (Missão Velha)	Glifosato	—
4	Amostra 107 (Jardim)	Glifosato	—
5	Amostra 108 (Barbalha)	Glifosato	—

Visto que o pico que corresponde ao glifosato aparece na região próxima de 18,60 minutos de corrida, tem-se que em todas as amostras a quantidade de glifosato é menor que o limite de detecção do método ( $0,016049 \text{ mg L}^{-1}$ ) ou está ausente. Com esses resultados é possível afirmar que todas as amostras estão dentro do parâmetro estabelecido pela portaria nº 2914 do Ministério da Saúde que estabelece que a quantidade máxima permitida de glifosato e do seu metabólito AMPA é  $0,500 \text{ mg L}^{-1}$ .

Não há como identificar os picos dos ânions que apareceram nos cromatogramas porque o método analisa apenas glifosato. No ANEXO A encontram-se os cromatogramas das 108 amostras analisadas separadamente e é possível visualizar a ausência do pico que indica a presença do glifosato.

## 6 CONCLUSÕES

O glifosato é um dos herbicidas mais utilizados no mundo por suas características e por sua eficiência na eliminação de plantas invasoras em áreas agrícolas e não agrícolas. Apesar de ser considerado de baixa toxicidade, pouco se sabe sobre seus efeitos a longo prazo ao meio ambiente e aos seres vivos no geral. Por esse motivo é importante desenvolver metodologias analíticas que produzam resultados confiáveis para o monitoramento dos resíduos deste herbicida e também de outros agrotóxicos.

No presente trabalho, foram avaliados parâmetros de linearidade, seletividade, precisão, recuperação e limites de detecção e quantificação da metodologia de determinação de glifosato por cromatografia de íons utilizando detector de condutividade. Os resultados obtidos mostram que o método possui boa linearidade ( $R^2=0,9995$ ) na faixa de concentração estudada bem como uma boa seletividade. A recuperação do analito situou-se na faixa entre 67,333% e 92,050% e o método mostrou-se preciso, com coeficientes de variação entre 0,07% e 1,30 %. Para os limites de detecção e quantificação foram obtidos, respectivamente 16,049  $\mu\text{g/L}$  e 36,529  $\mu\text{g/L}$ , o que demonstra que a metodologia é adequada para o monitoramento do resíduo de glifosato em água pois encontram-se abaixo do limite máximo permitido pela portaria nº 2914 do Ministério da Saúde (500  $\mu\text{g/L}$ ).

Dentre as 108 amostras de água para abastecimento, nenhuma apresentou quantidades de glifosato superiores ao limite de detecção e, portanto, atendem ao parâmetro de qualidade e potabilidade da portaria nº 2914 do Ministério da Saúde em relação ao valor máximo permitido de glifosato e seu metabólito AMPA.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULLAH, M. P.; DAUD, J.; HONG, K. S.; YEW, C.H. Improved method for the determination of glyphosate in water. **Journal of Chromatography A**, v. 697, n. 1-2, p. 363-369, 1995.

ABREU, A. G.; MATTA, M. R.; MONTAGNER E. Desenvolvimento e validação de método de análise de glifosato em grãos de soja. *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 5-9, 2008

AMARAL, E. I. Avaliação da Exposição Ambiental ao Glifosato na Área Agrícola da Serrinha do Mendanha. 2009. 59 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Nacional de Saúde Pública Sergio Arouca, Rio de Janeiro, 2009.

AMARANTE Jr., O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. **Métodos de extração e determinação do herbicida glifosato: breve revisão.** *Quim. Nova*, v. 25, n. 3, p. 420-428, 2002a.

AMARANTE Jr., O. P.; SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. *Quim. Nova*, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002b.

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

Bolognesi C, Bonatti S, Degan P, Gallerani E, Peluso M, Rabbonu R, Roggieri P, Abbondandolo A. **Genotoxic activity of glyphosate and its technical formulation Roundup**, *J. Agric. Food Chem.*, 1997, vol. 45 (pg. 1957-1962)

BOMBARDI, Larissa Mies. **Geografia do Uso de Agrotóxicos no Brasil e Conexões com a União Europeia**. 1. ed. São Paulo: Laboratório de Geografia Agrária, 2017. v. 1. 296p.

BORGES FILHO, L. E. O DESENVOLVIMENTO DO PLANTIO DIRETO NO BRASIL: A conjunção de interesses entre agricultores, indústria e o 60 estado. 2001. 126 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Econômico, Espaço e Meio Ambiente) – Faculdade de Economia, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

BÖRJESSON, E.; TORSTENSSON, L. New methods for determination of glyphosate and (aminomethyl)phosphonic acid in water and soil. **J. Chromatogr. A**, v. 886, p. 207-216, 2000.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos, Resolução RE nº 899, de 29/05/2003. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2003.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), Resolução RDC nº 166, de 24 de julho de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 24 de julho de 2017.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Guia de validação e controle de qualidade analítica: fármacos em produtos para

alimentação e medicamentos veterinários. Brasília: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, 2011.

BRASIL. Ministério da Saúde (MS). Portaria Nº 2.914, de 12 de Dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 239, Seção 1, p. 39-46. 14 dez.2011.

CIKALO, M. G.; GOODALL, D. M.; MATTHEWS, W. Analysis of glyphosate using capillary electrophoresis with indirect detection. *Journal of Chromatography A*, v. 745, p. 189-200,1996.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L. BONATO, P. S. Fundamentos de cromatografia. Campinas – SP: Editora da UNICAMP, p. 452, 2006.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. **Lex:** Diário Oficial da União, n. 53, de 18 de março de 2005, seção 1, p. 58-63.

COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H. Complexos metálicos com o herbicida glifosato: revisão. **Quim. Nova**, v. 28, n. 6, p. 1038-1045, 2005.

COX, C. Glyphosate (Roundup). **Journal of Pesticide Reform**, v. 18, n. 3, 1998.

DELMONICO, E. L. Desenvolvimento de metodologia de extração e determinação de ácido aminometilfosfônico e glifosato em água de abastecimento público. 120f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2013.

Equipe Estatcamp (2014). Software Action. Estatcamp- Consultoria em estatística e qualidade, São Carlos - SP, Brasil. URL <http://www.portalaction.com.br/>.

FARZA, H. R.; CUNHA, J. M.; MALTBY, J. S. Revisão bibliográfica sobre os agrotóxicos à base de glifosato no Brasil. Uso agrícola e impacto na saúde do homem do campo. 2009. 89 f. Monografia (Especialização em Toxicologia Aplicada a Vigilância Sanitária) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina,2009.

GALLI, A. B.; MONTEZUMA, M. B. Alguns aspectos da utilização do herbicida glifosato na agricultura. Monsanto do Brasil: ACADCOM, 2005. 66 p.

GARCIA, Andresa Fabiana e ROLLEMBERG, Maria do Carmo. **Determinação voltamétrica do herbicida glifosato em águas naturais utilizando eletrodo de cobre.** *Quím. Nova* [online]. 2007, vol.30, n.7, pp.1592-1596. ISSN 0100-4042.

IBAMA, Relatórios de comercialização de agrotóxicos – Boletim 2017. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos#>> . Acesso em: 21 nov. 2018.

INMETRO – INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. **Orientação sobre Validação de métodos analíticos – DOC CGRE-008**. Brasília, 2003.

INTOXICAÇÕES agudas por agrotóxicos: Atendimento inicial do paciente intoxicado. [S.l.: s.n.],2018.120p. Disponível em: <<http://www.saude.pr.gov.br/arquivos/File/IntoxicacoesAgudasAgrotoxicos2018.pdf>>. Acesso em: 25 nov. 2018.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). Monographs Volume 112: evaluation of five organophosphate insecticides and herbicides.2015a. Disponível em: <<https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/07/mono112.pdf>>. Acesso em: 03 nov. 2018.

IUPAC. Glyphosate. Disponível em < <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/373.htm>> . Acesso em: 16 nov. 2018.

LEITE, F. **Validação em análise química**. 5 ed. São Paulo: Átomo, 2008.

LONDRES, Flavia. Agrotóxicos no Brasil: um guia para ação em defesa da vida. – Rio de Janeiro: AS-PTA – Assessoria e Serviços a Projetos em Agricultura Alternativa.p. 190, 2011.

MARQUES, A. F. **Estudos de degradação do glifosato**. 2008. 113 f. Dissertação (Mestre em Química Analítica e Controle de Qualidade) - Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2008.

MARQUES, M. N. P.; PASSOS, E. A.; DA SILVA, M. T. S.; CORREIA, F. O.; SANTOS, A.M.O.; GOMES, S. S.; ALVES, J. P. H. Determination of glyphosate in water samples by IC. **Journal Chromatographic Science**, v. 47, n. 9, p. 822-824, 2009.

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

Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA); **Manual de Garantia da Qualidade Analítica - Resíduos e Contaminantes em Alimentos**. MAPA/ACS, Brasília, 2011.

Monografia Metrohm, **Práticas em Cromatografia de íons**, 2006, 142 p.

Moraes, P. V. D.; Rossi, P. Comportamento ambiental do glifosato. *Scientia Agraria Paranaensis*, v. 9, p. 22-35, 2010.

PAZ-Y-MIÑO, C.; SÁNCHEZ, M.E.; ARÉVALO, M.; MUÑOZ, M. J.; WITTE, T., DE-LA-CARRERA, G.O.; LEONE, P.E. Evaluation of DNA damage in Ecuadorian population exposed to glyphosate. *Genetics and Molecular Biology*, v. 30(2), p.456-460, 2007.

PELAEZ, V.; SILVA, L. R. da; GUIMARÃES, T. A.; DAL RI, F.; TEODOROVICZ, T. A. (des)coordenação de políticas para a indústria de agrotóxicos no Brasil. *Revista Brasileira de Inovação*. Volume 14. Campinas (SP), nº esp., p. 153-178, Julho – 2015.

PIGNATI, W. A.; LIMA, F. A. N. S.; LARA, S.S; CORREA, M. L. M.; BARBOSA, J. R; LEÃO, L. H. C.; PIGNATTI, M.G. **Distribuição espacial do uso de agrotóxicos no Brasil: uma ferramenta para a Vigilância em Saúde.** *Ciênc. saúde coletiva* [online]. 2017, vol.22, n.10, pp.3281-3293. ISSN 1413-8123.

RIBANI, M.; BOTOLLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, C. S. F.; MELO, L. F. C. **Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos.** *Química Nova*, vol. 27, n. 5, p. 771 - 780, 2004.

RIBEIRO, A. L. C. **Implementação e Validação de Metodologia para Determinação Simultânea de Glifosato e AMPA (ácidoaminometilfosfônico) em águas naturais por CI/Conduímetria.** 2011. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Aplicadas a Produtos para Saúde). Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro, 2011.

RICHARD, S.; MOSLEMI, S.; SIPAHUTAR, H.; BENACHOUR, N.; SERALINI, G.E. Differential effects of glyphosate and Roundup on human placental cells and aromatase. *Environmental Health Perspectives*, v. 113 (6), p. 716-720, 2005

ROMANO, R. M.; ROMANO, M. A.; OLIVEIRA, C. A. Glifosato como desregulador endócrino químico. *Ambiência*, v. 5(2), p. 359-372, 2009.

RODRIGUES, B.N.; ALMEIDA, F.S. de. *Guia de herbicidas*. 3. ed. Londrina: IAPAR, 1995. 696 p.

SILVA, M. D.; PERALBA, M. C. R.; MATTOS, M. R. T. Determinação de glifosato e ácido aminometilfosfônico em águas superficiais do arroio Passo do Pilão. **Pesticidas: R. Ecotoxicol. e Meio Ambiente**, Curitiba, v. 13, p. 19-28, jan./dez. 2003.

SKOOG, DOUGLAS, A.; WEST, DONALD, M.; HOLLER, JAMES, F.; CROUCH, STANLEY, R. **Fundamentos da Química Analítica**. 8 ed, Cengage learning, 2013.

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

TRAPÉ, A. Z. Efeitos toxicológicos e registro de intoxicações por agrotóxicos. In: Fórum Nacional de secretários da Agricultura, Ministério do Meio Ambiente, Programa de Defesa Ambiental Rural, Textos orientadores..., Belo Horizonte: MMA, 2001. p. 45-50

VAN BRUGGEN, A.H.C.; HE, M.M.; SHIN, K.; MAI, V.; JEONG, K.C.; FINCKH, M.R.; MORRIS, J.G. Jr. Environmental and health effects of the herbicide glyphosate. *Science of the Total Environment*, v. 616–617, p. 255–268, 2018.

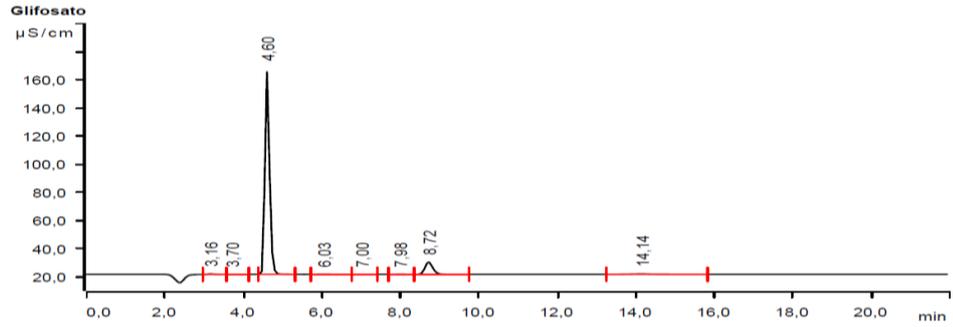
VOGEL, A. I. **Química Analítica Qualitativa**, 5ed. São Paulo, SP, Brasil, Editoria Mestre Jou, p. 665, 1981.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). IPCS International programme on chemical safety. Glyphosate, Environ Health Criteria 159, Geneva, Switzerland, 1994.

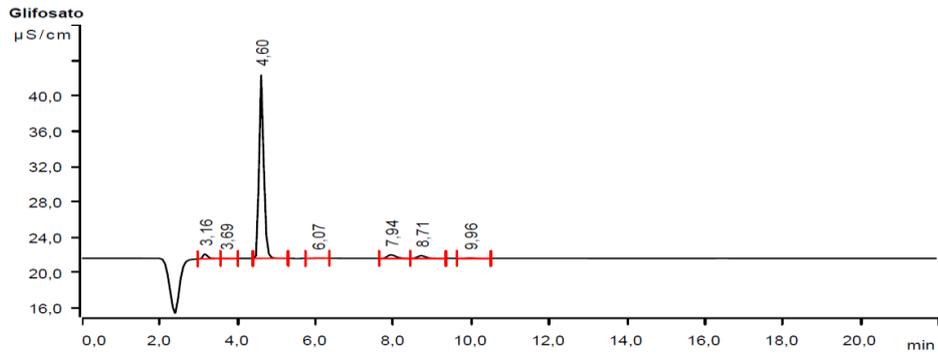
ZHU, Y. ; ZHANG, F.; TONG, C.; LIU, W. Determination of glyphosate by ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 850, n. 1-2, p. 297-301, 1999.

**ANEXO A – Cromatogramas das 108 amostras de água para abastecimento**

*Figura 40 - Cromatograma da amostra 01 correspondente ao município de Umirim*



*Figura 39 - Cromatograma da amostra 02 correspondente ao município de Miraima*



*Figura 41 - Cromatograma da amostra 03 correspondente ao município de Itaipoca*

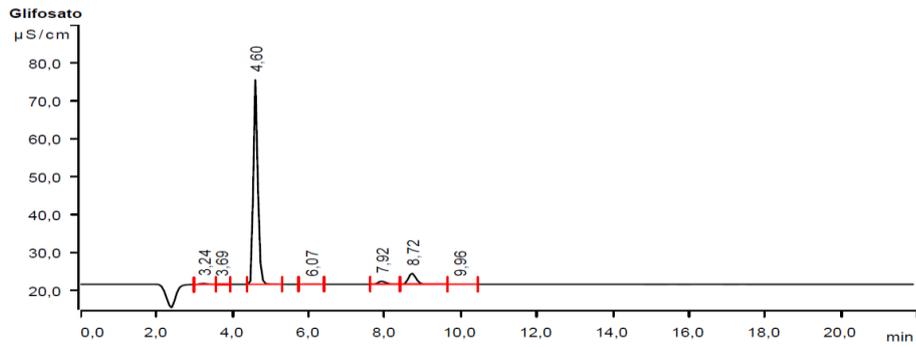


Figura 42 - Cromatograma da amostra 04 correspondente ao município de Uruburetama

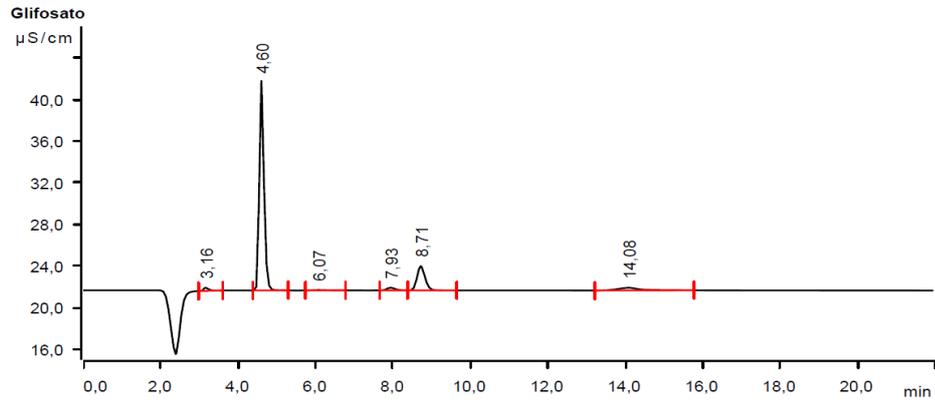


Figura 43 - Cromatograma da amostra 05 correspondente ao município de Trairi

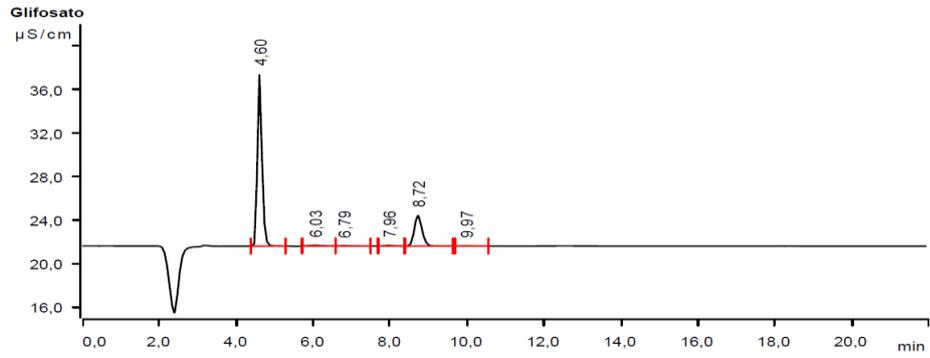


Figura 44 - Cromatograma da amostra 06 correspondente ao município de Tururu

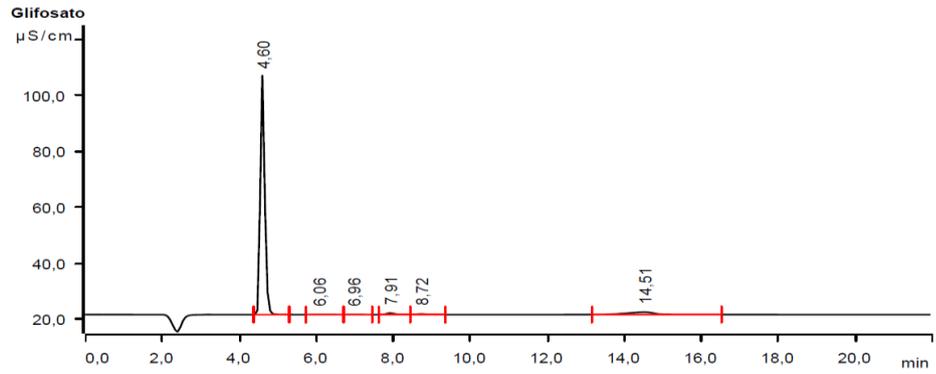


Figura 45 - Cromatograma da amostra 07 correspondente ao município de Amontada

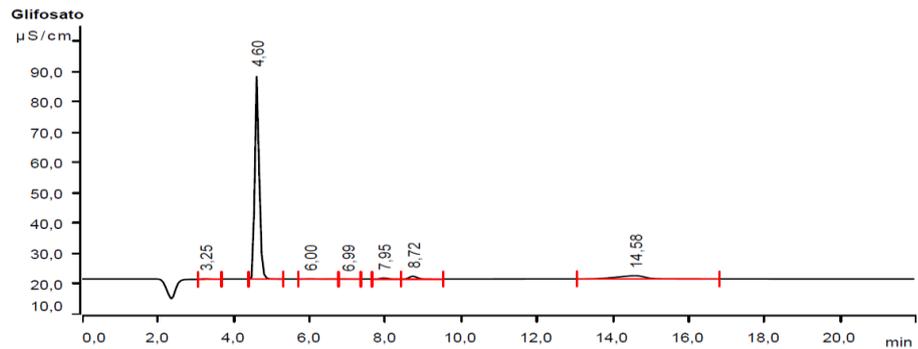


Figura 46 - Cromatograma da amostra 08 correspondente ao município de Aracati

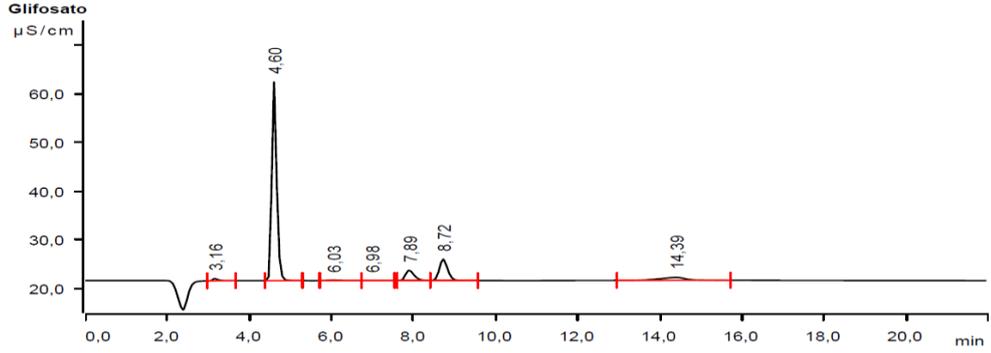


Figura 47 - Cromatograma da amostra 09 correspondente ao município de Fortim

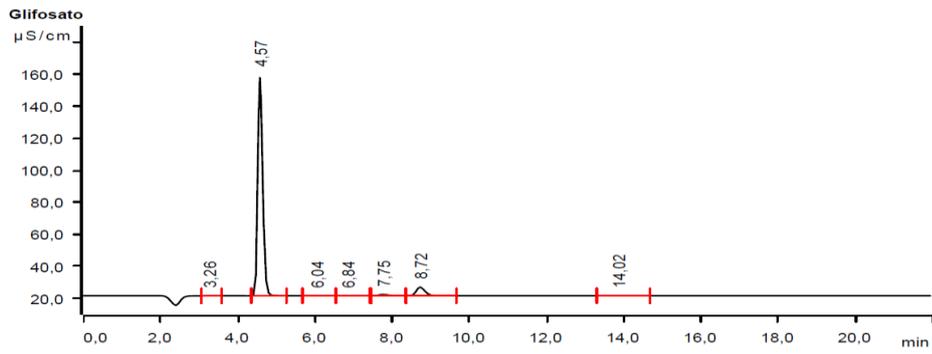


Figura 48 - Cromatograma da amostra 10 correspondente ao município de Icapuí

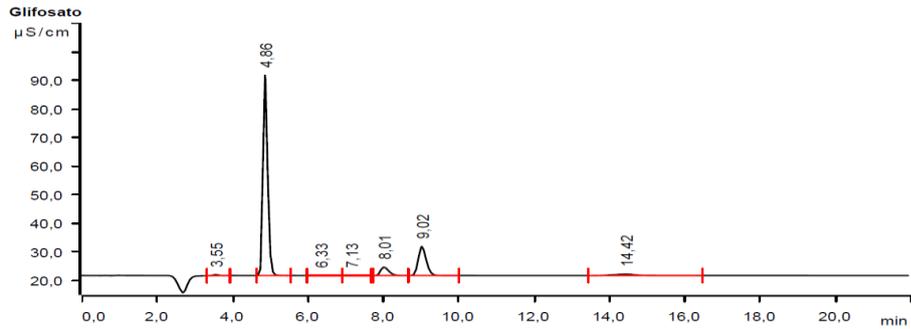


Figura 49 - Cromatograma da amostra 11 correspondente ao município de Itaiçaba

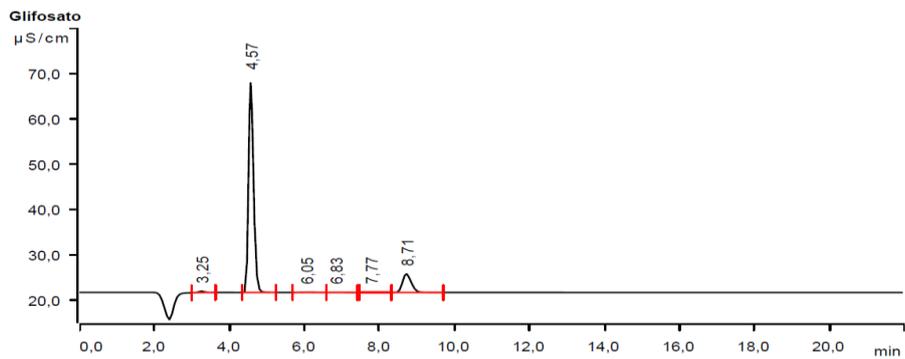


Figura 50 - Cromatograma da amostra 12 correspondente ao município de Acarape

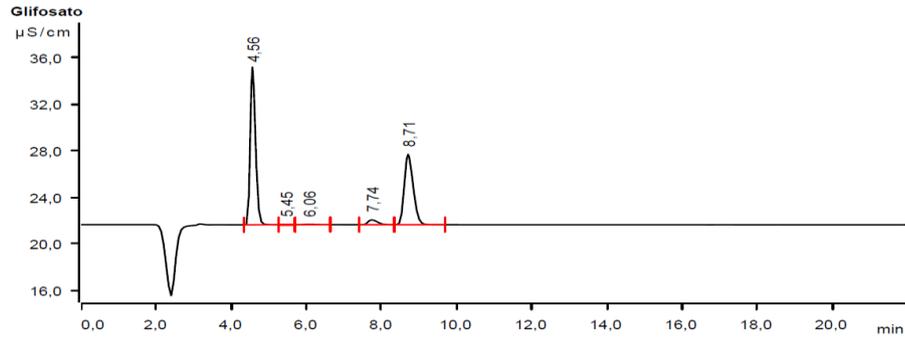


Figura 51 - Cromatograma da amostra 13 correspondente ao município de Barreira

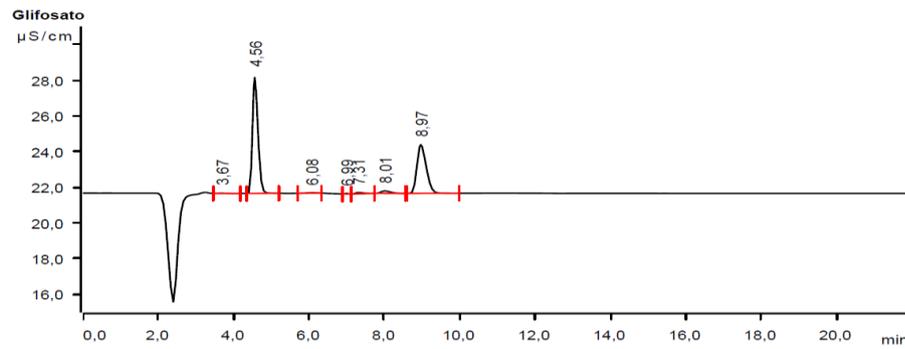


Figura 52 - Cromatograma da amostra 14 correspondente ao município de Guaiúba

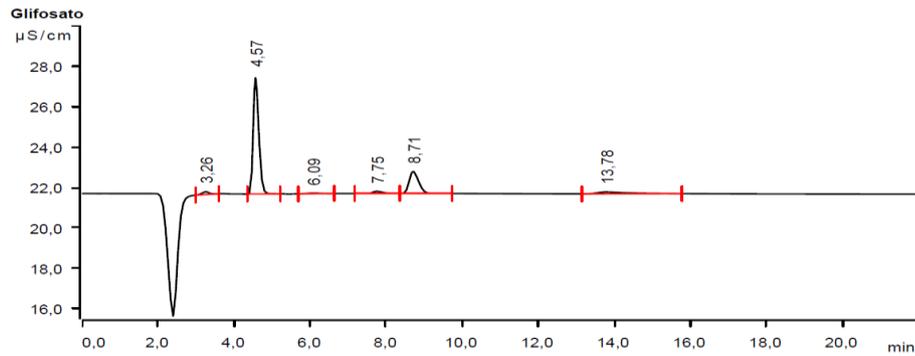


Figura 53 - Cromatograma da amostra 15 correspondente ao município de Maracanaú

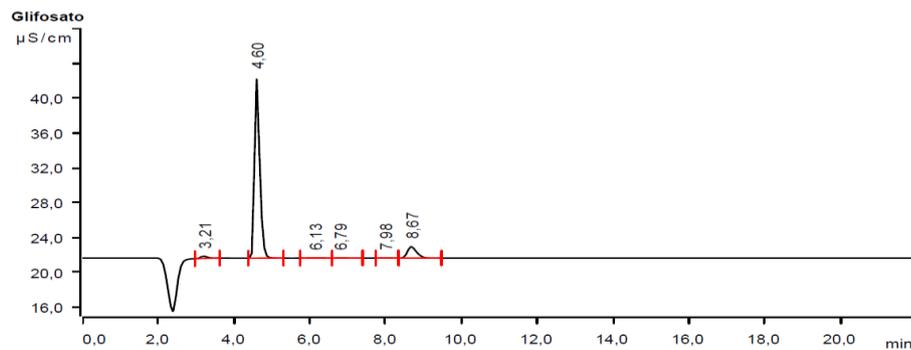


Figura 54 - Cromatograma da amostra 16 correspondente ao município de Maranguape

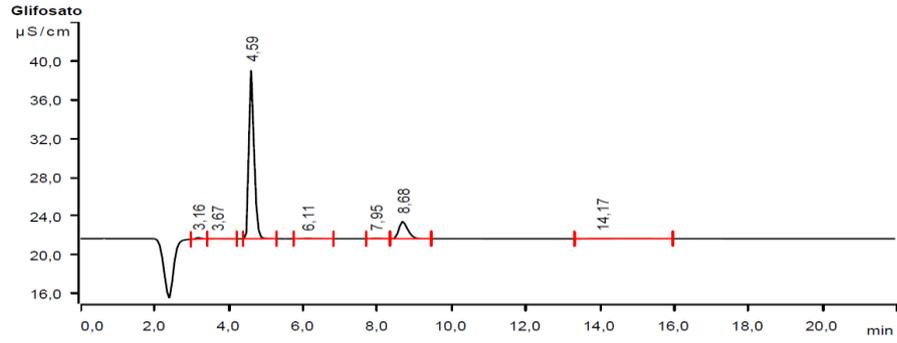


Figura 55 - Cromatograma da amostra 17 correspondente ao município de Pacatuba

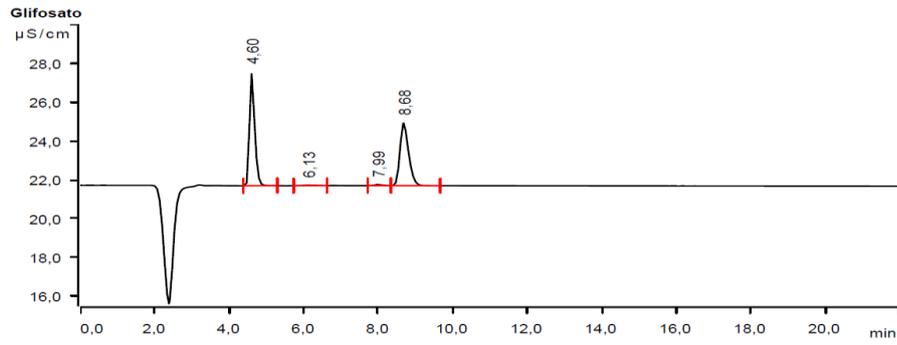


Figura 56 - Cromatograma da amostra 18 correspondente ao município de Palmácia

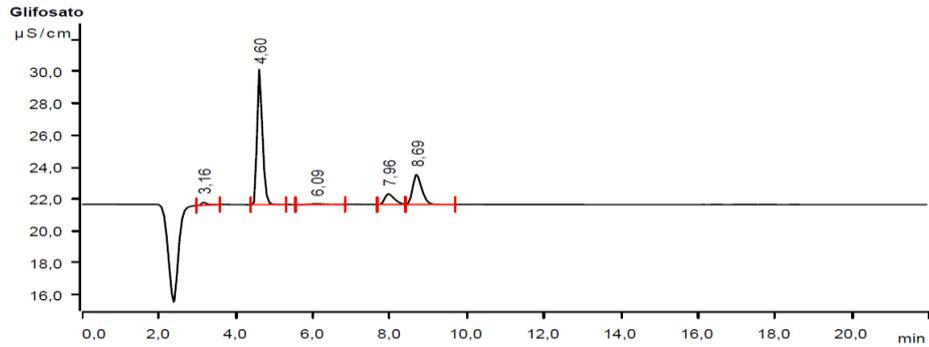


Figura 57 - Cromatograma da amostra 19 correspondente ao município de Redenção

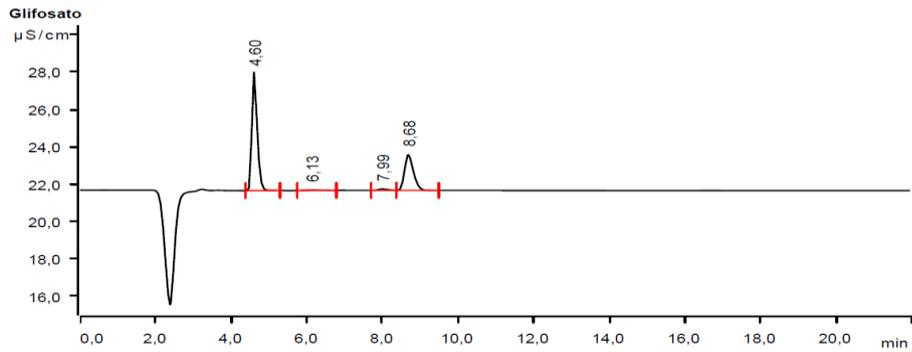


Figura 58 - Cromatograma da amostra 20 correspondente ao município de Hidrolândia

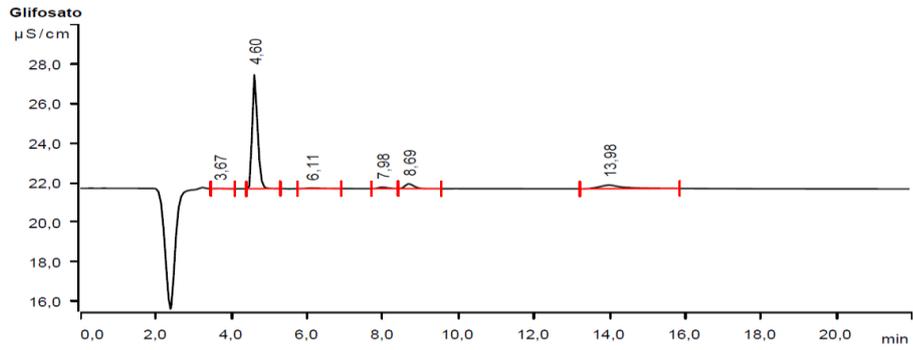


Figura 59 - Cromatograma da amostra 21 correspondente ao município de Alcântaras

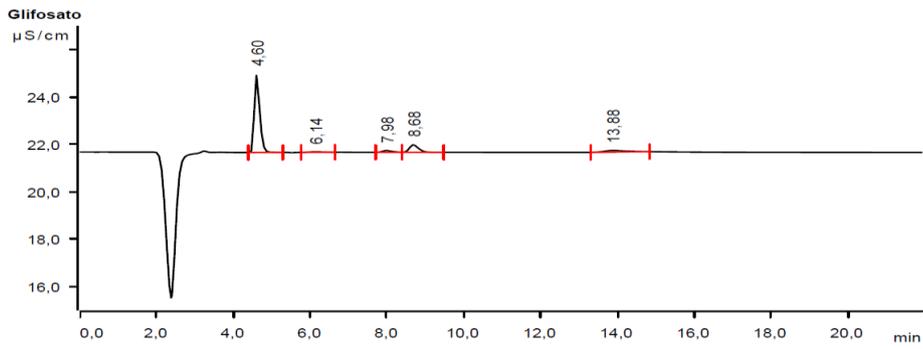


Figura 60 - Cromatograma da amostra 22 correspondente ao município de Cariré

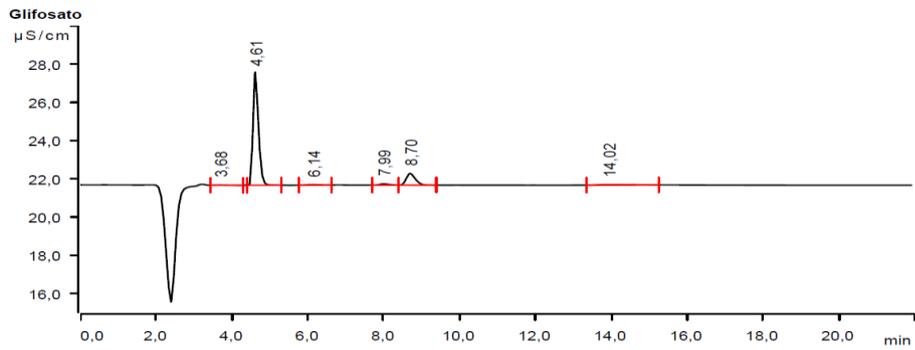


Figura 61 - Cromatograma da amostra 23 correspondente ao município de Catunda

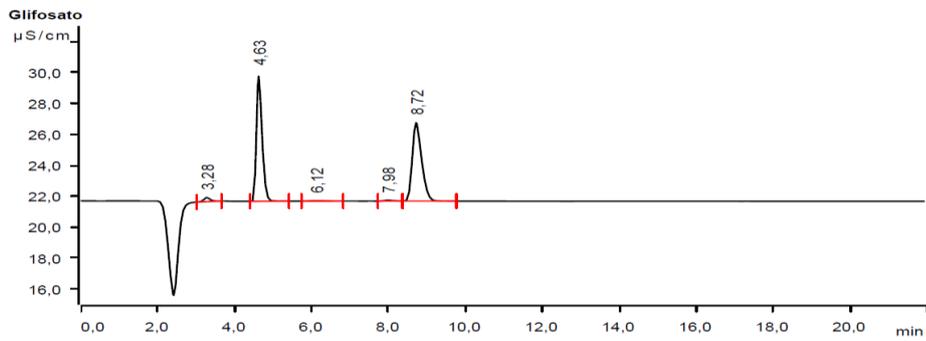


Figura 62 - Cromatograma da amostra 24 correspondente ao município de Coreaú

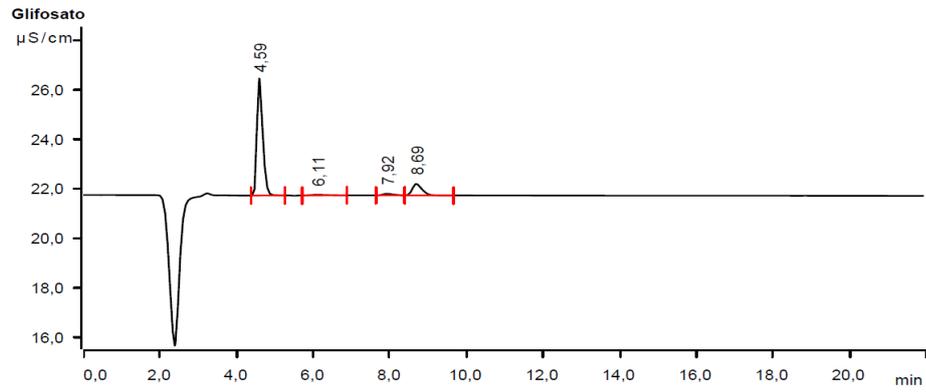


Figura 63 - Cromatograma da amostra 25 correspondente ao município de Forquilha

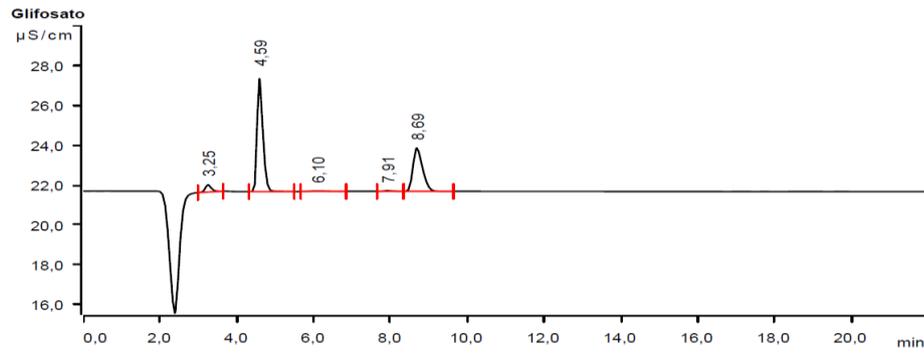


Figura 64 - Cromatograma da amostra 26 correspondente ao município de Frecheirinha

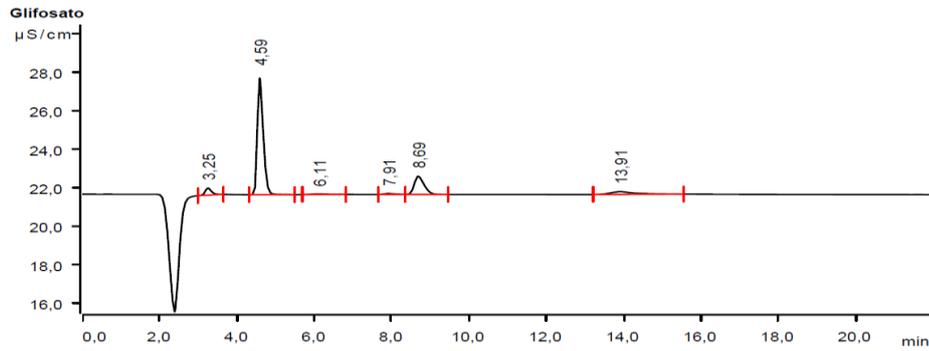


Figura 65 - Cromatograma da amostra 27 correspondente ao município de Graça

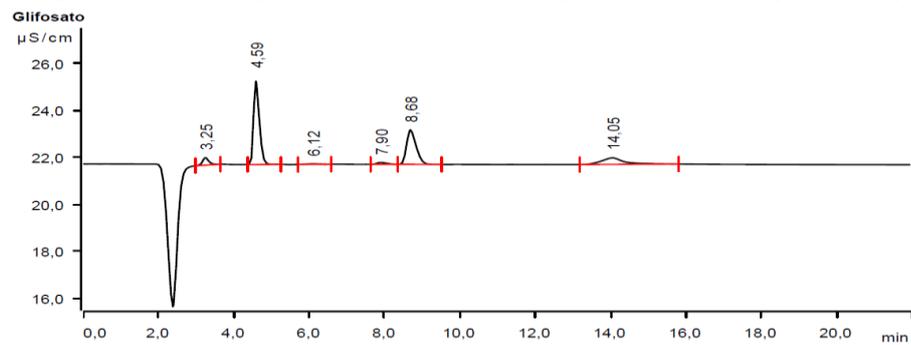


Figura 66 - Cromatograma da amostra 28 correspondente ao município de Groaíras

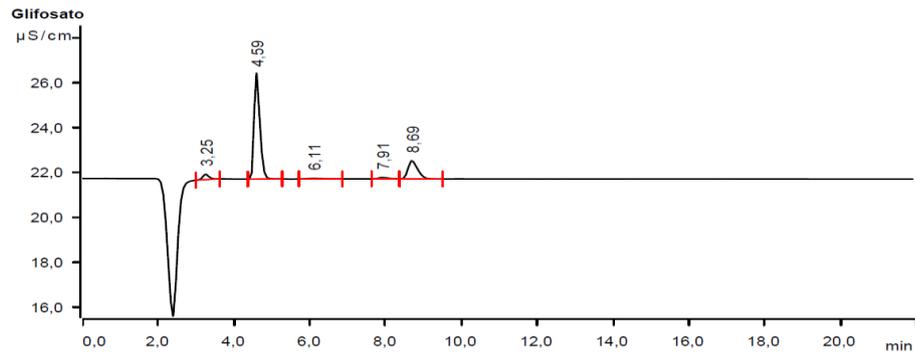


Figura 67 - Cromatograma da amostra 29 correspondente ao município de Irauçuba

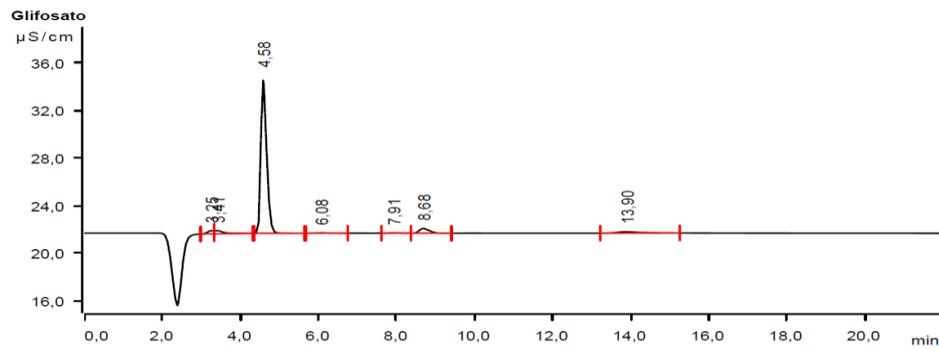


Figura 68 - Cromatograma da amostra 30 correspondente ao município de Ipu

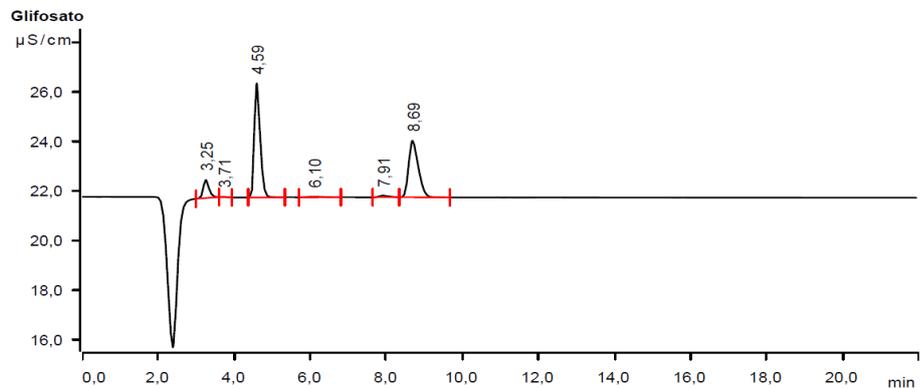


Figura 69 - Cromatograma da amostra 31 correspondente ao município de Massapê

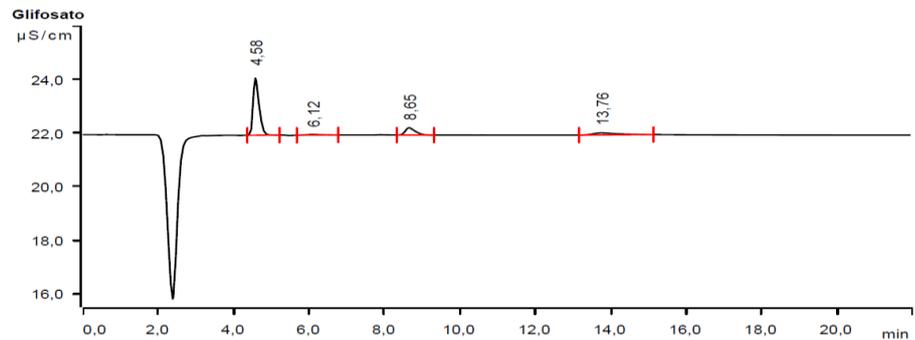


Figura 70 - Cromatograma da amostra 32 correspondente ao município de Uruoca

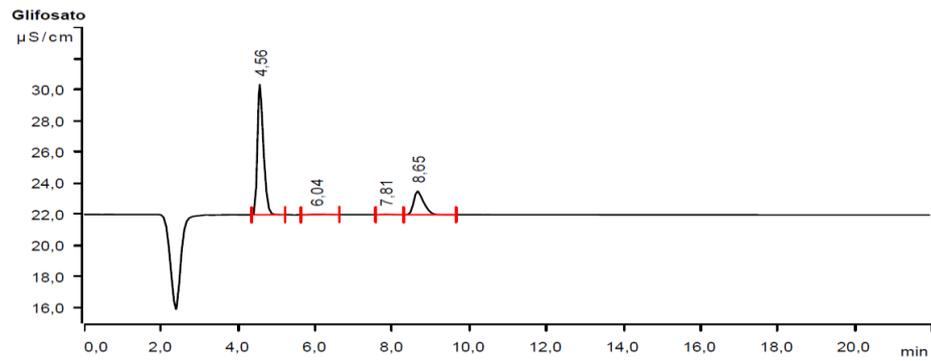


Figura 71 - Cromatograma da amostra 33 correspondente ao município de Meruoca

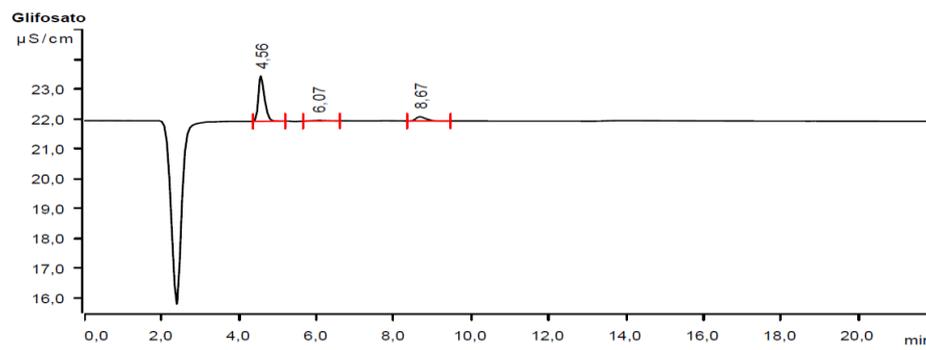


Figura 72 - Cromatograma da amostra 34 correspondente ao município de Mucambo

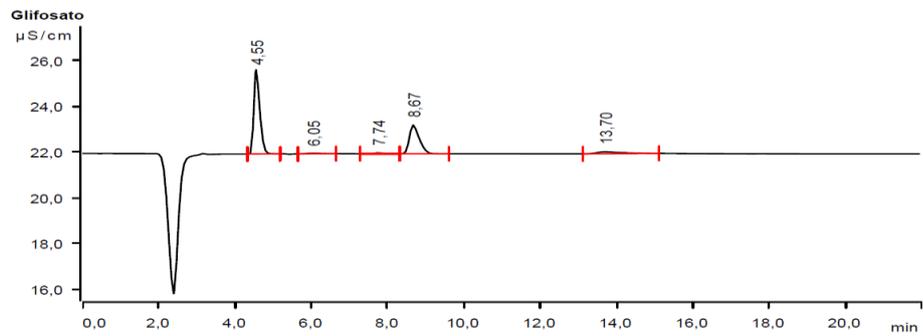


Figura 73 - Cromatograma da amostra 35 correspondente ao município de Pacujá

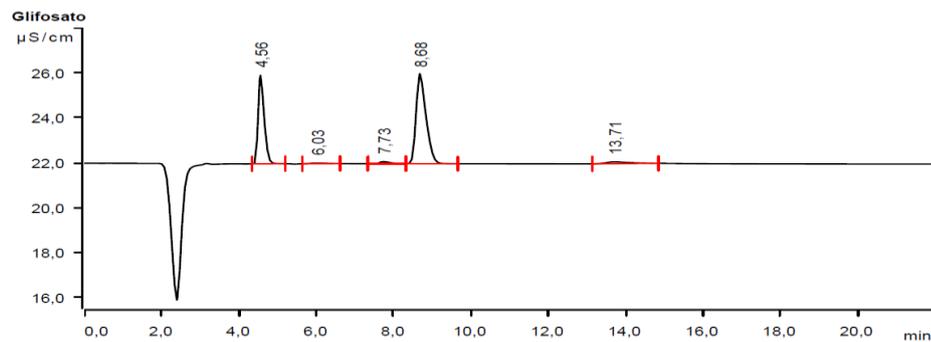


Figura 74 – Cromatograma da amostra 36 correspondente ao município de Pires Ferreira

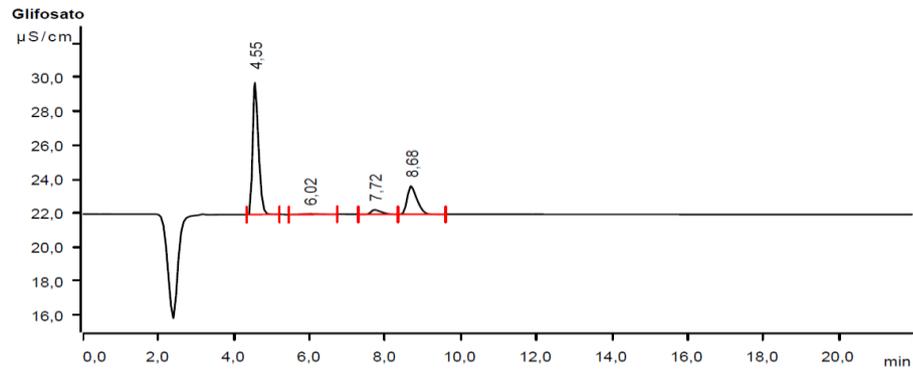


Figura 75 - Cromatograma da amostra 37 correspondente ao município de Reriutaba

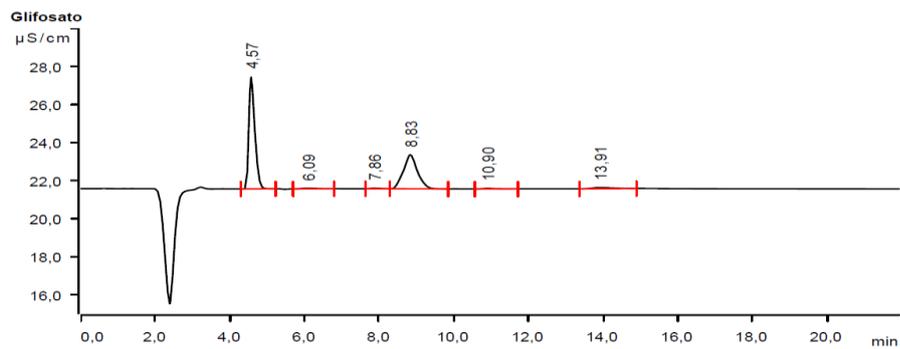


Figura 76 - Cromatograma da amostra 38 correspondente ao município de Santana do Acaraú

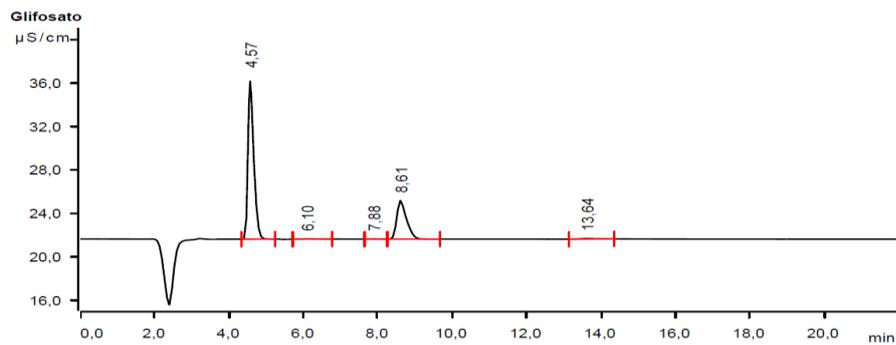


Figura 77 - Cromatograma da amostra 39 correspondente ao município de Senador Sá

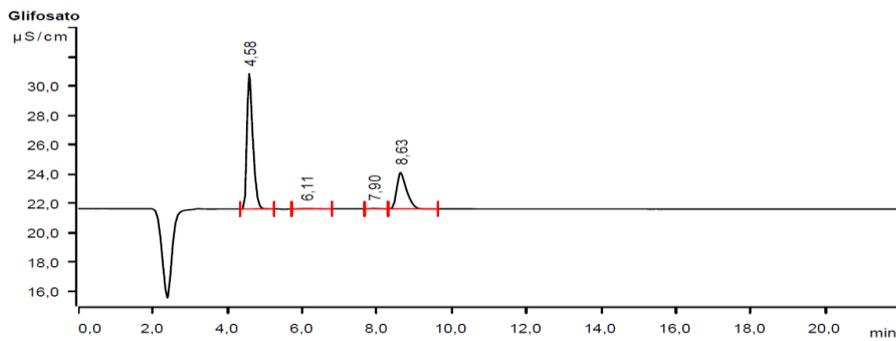


Figura 78 - Cromatograma da amostra 40 correspondente ao município de Sobral

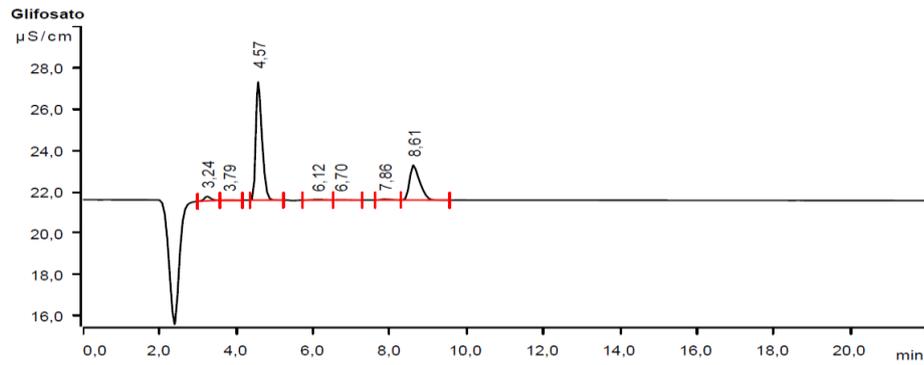


Figura 79 - Cromatograma da amostra 41 correspondente ao município de Ubajara

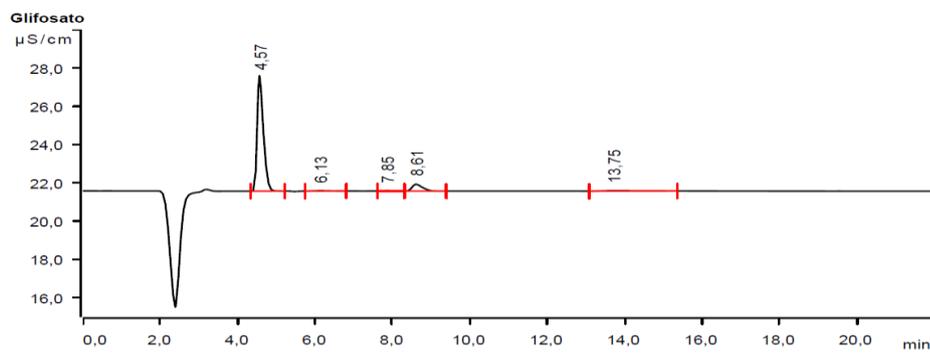


Figura 80 - Cromatograma da amostra 42 correspondente ao município de Croatá

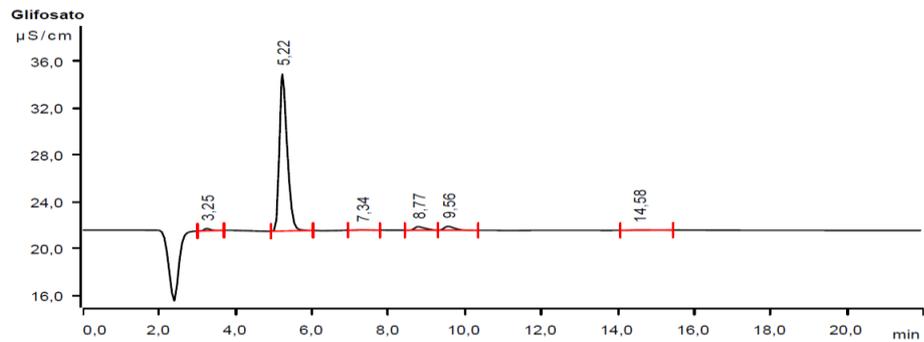


Figura 81 - Cromatograma da amostra 43 correspondente ao município de Guaraciaba do Norte

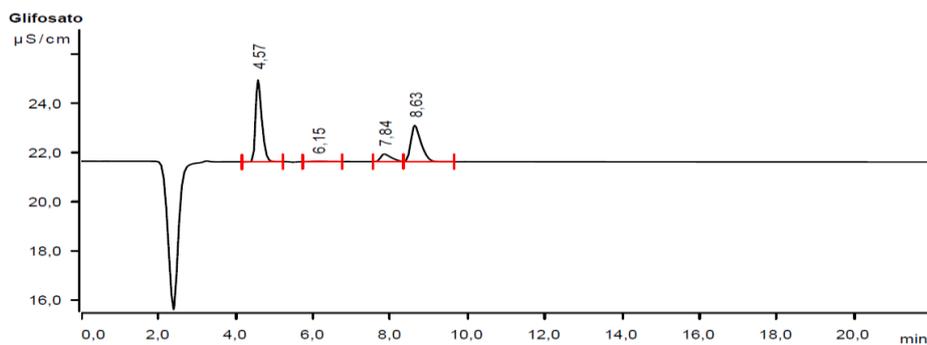


Figura 82 - Cromatograma da amostra 44 correspondente ao município de São Benedito

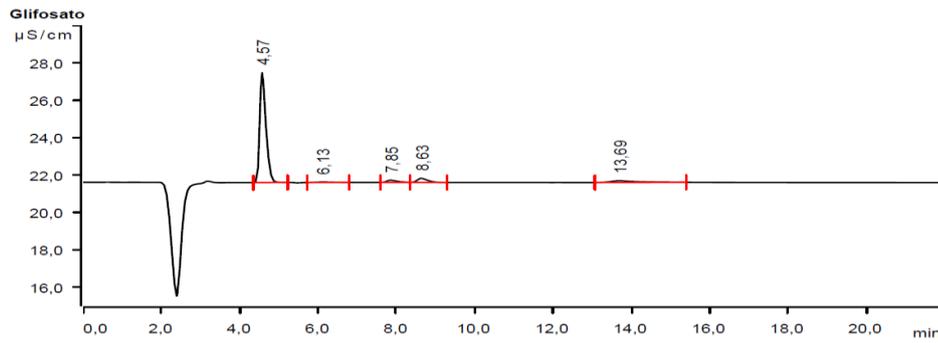


Figura 83 - Cromatograma da amostra 45 correspondente ao município de Viçosa do Ceará

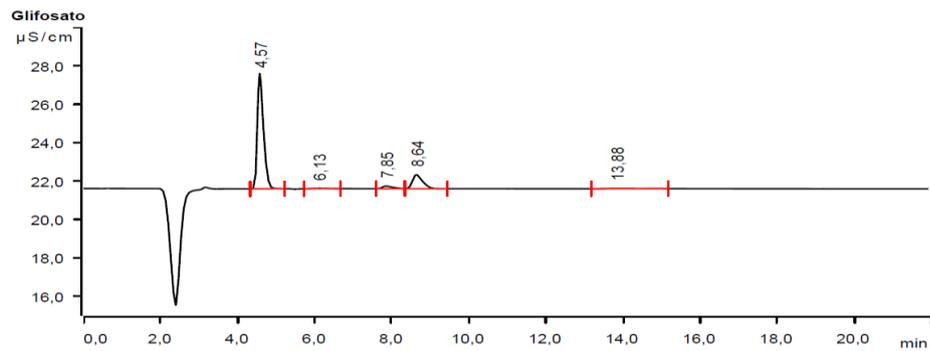


Figura 84 - Cromatograma da amostra 46 correspondente ao município de Ibiapina

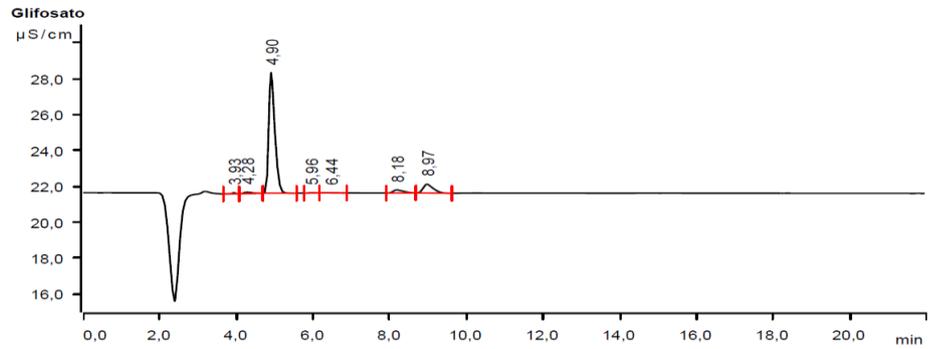


Figura 85 - Cromatograma da amostra 47 correspondente ao município de Carnaubal

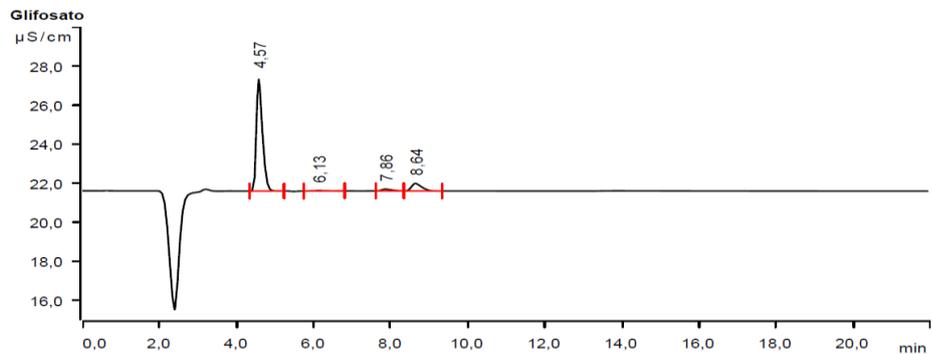


Figura 86 - Cromatograma da amostra 48 correspondente ao município de Tianguá

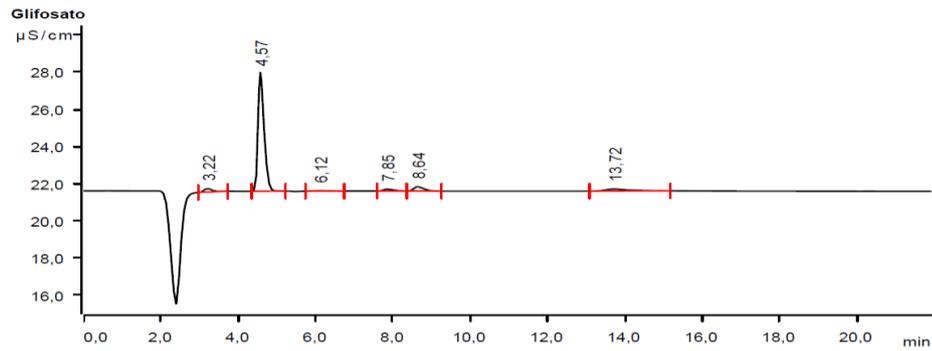


Figura 87 - Cromatograma da amostra 49 correspondente ao município de Alto Santo

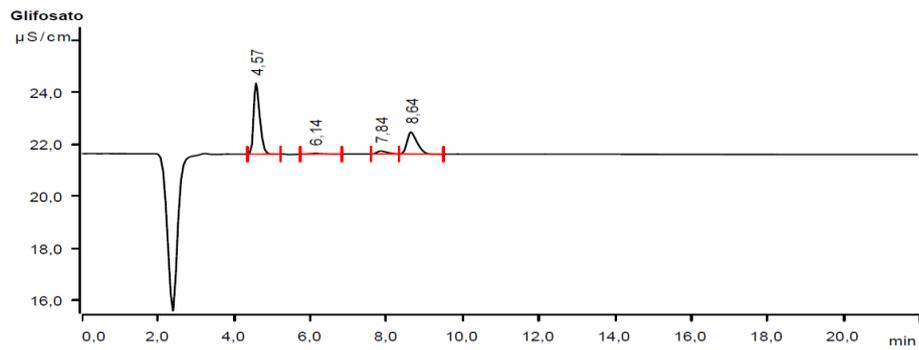


Figura 88 - Cromatograma da amostra 50 correspondente ao município de Iracema

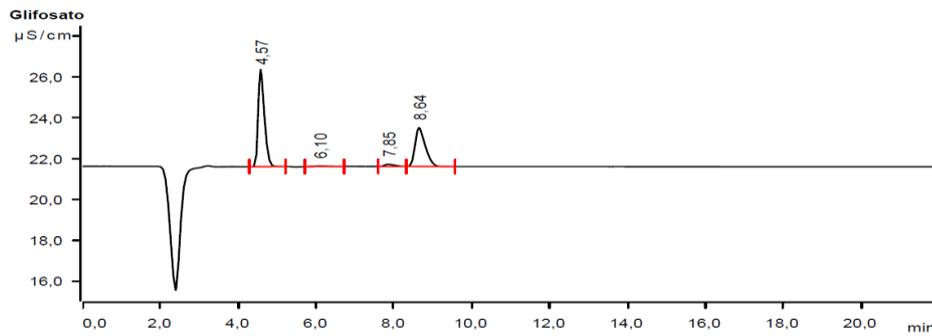


Figura 89 - Cromatograma da amostra 51 correspondente ao município de Jaguaribara

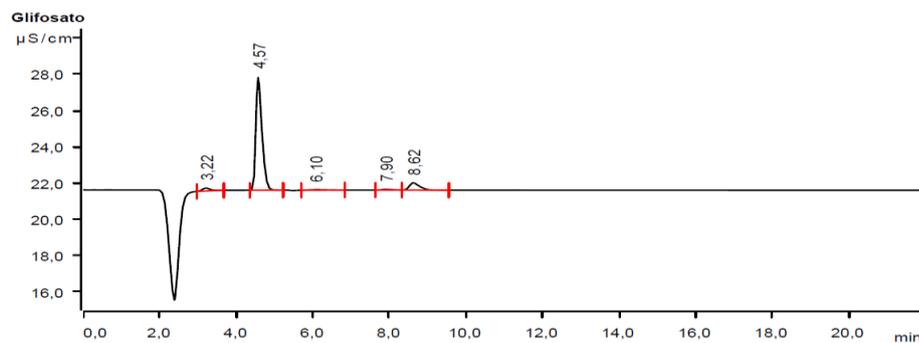


Figura 90 - Cromatograma da amostra 52 correspondente ao município de Jaguaribe

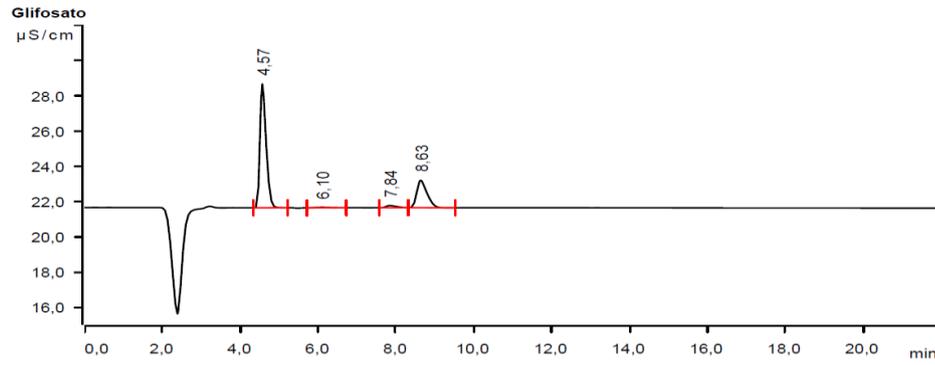


Figura 91 - Cromatograma da amostra 53 correspondente ao município de Limoeiro do Norte

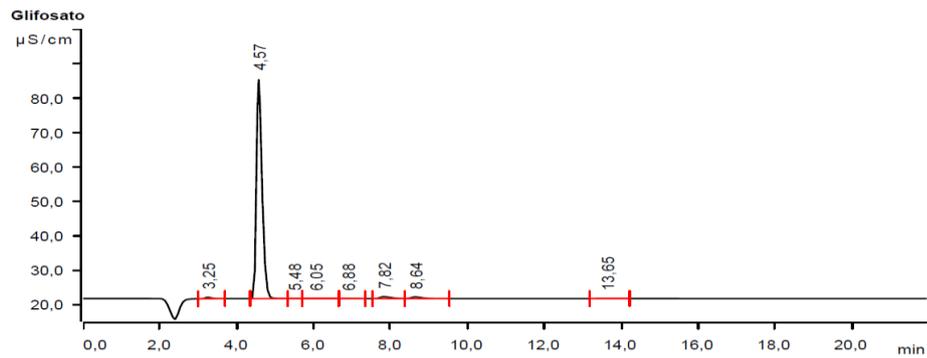


Figura 92 - Cromatograma da amostra 54 correspondente ao município de Quixeré

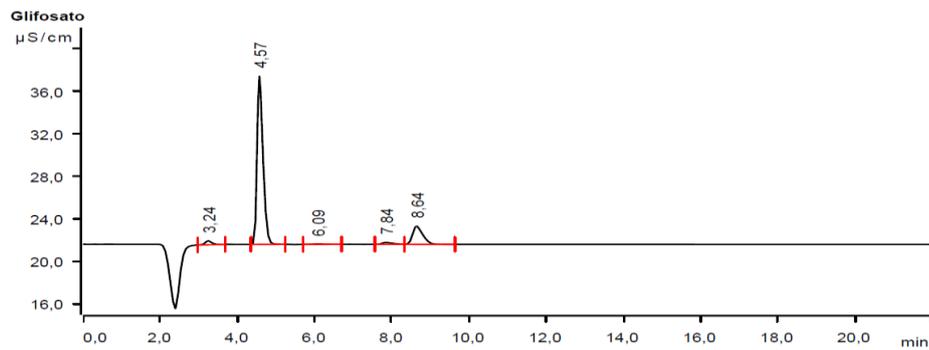


Figura 93 - Cromatograma da amostra 55 correspondente ao município de São João do Jaguaribe

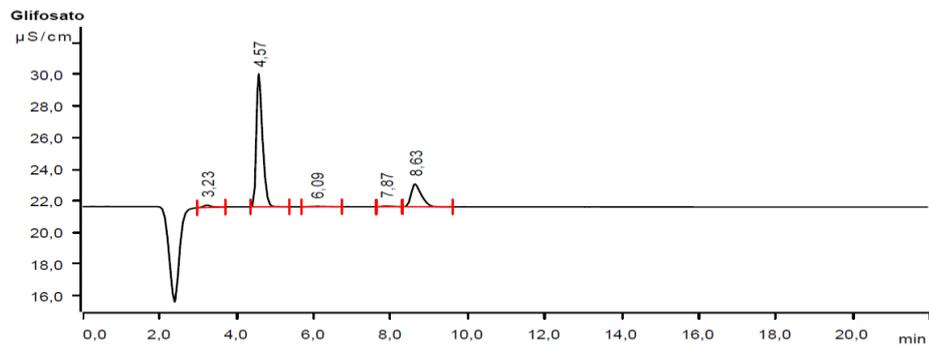


Figura 94 - Cromatograma da amostra 56 correspondente ao município de Potiretama

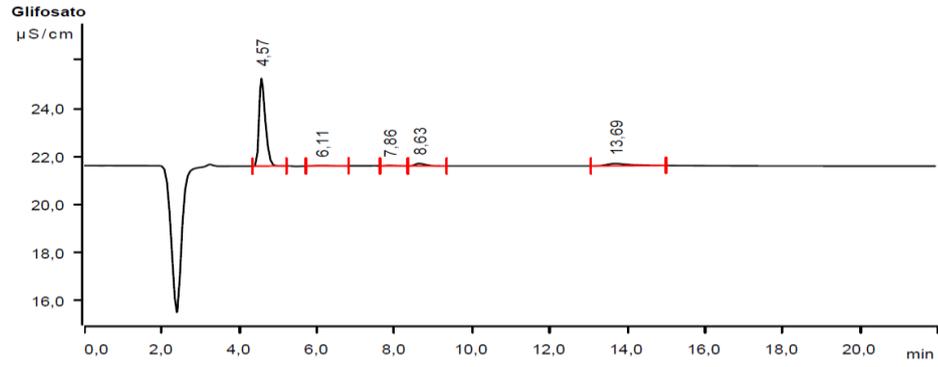


Figura 95 - Cromatograma da amostra 57 correspondente ao município de Pereiro

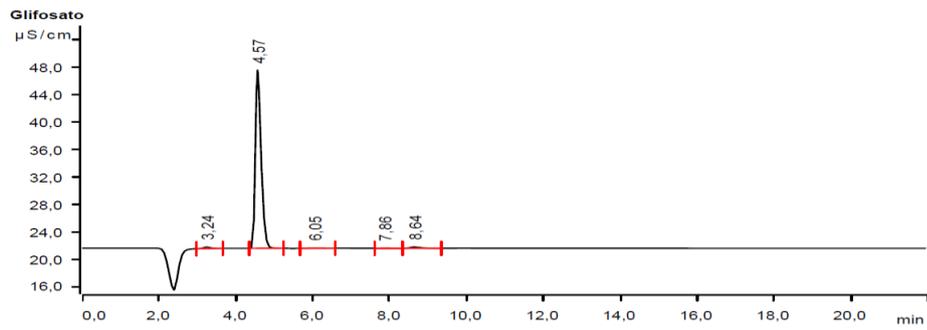


Figura 96 - Cromatograma da amostra 58 correspondente ao município de Santa Quitéria

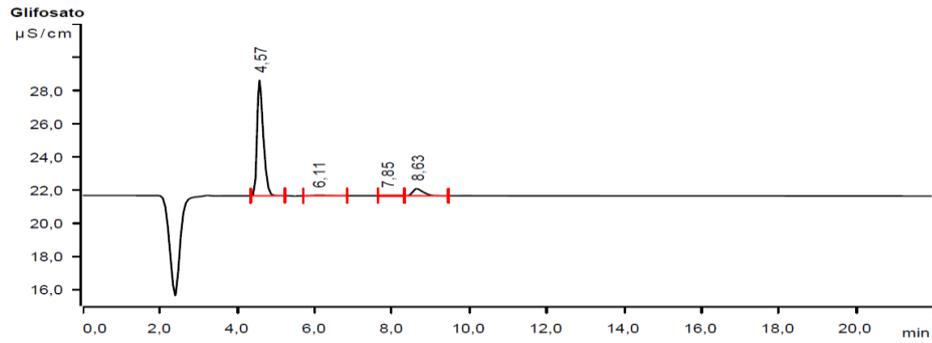


Figura 97 - Cromatograma da amostra 59 correspondente ao município de Varjota

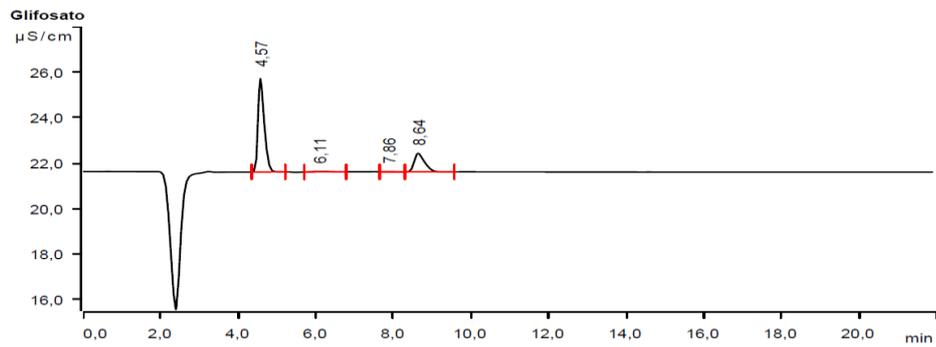


Figura 98 - Cromatograma da amostra 60 correspondente ao município de Ererê

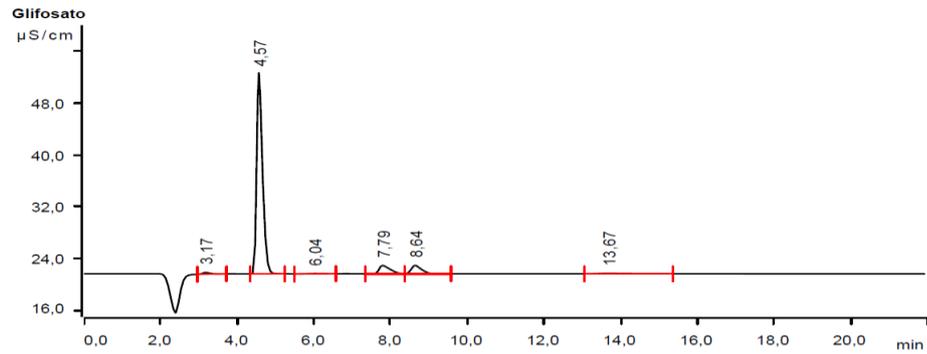


Figura 99 - Cromatograma da amostra 61 correspondente ao município de Tauá

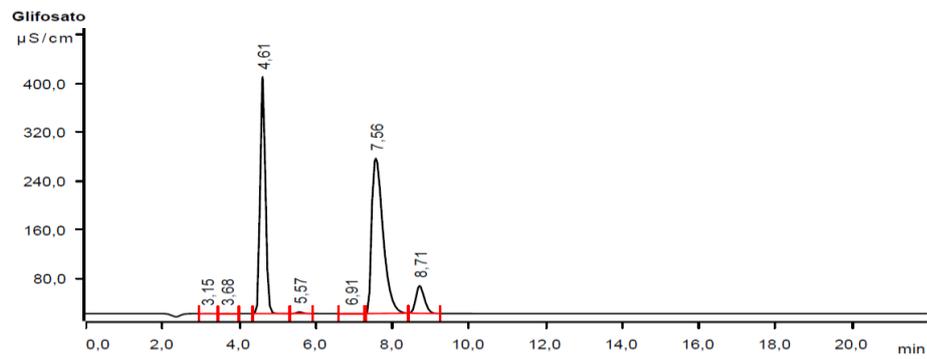


Figura 100 - Cromatograma da amostra 62 correspondente ao município de Itaitira

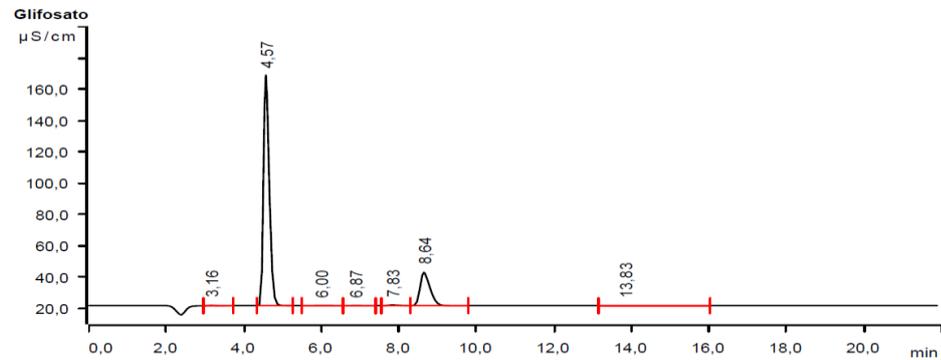


Figura 101 - Cromatograma da amostra 63 correspondente ao município de Boa Viagem

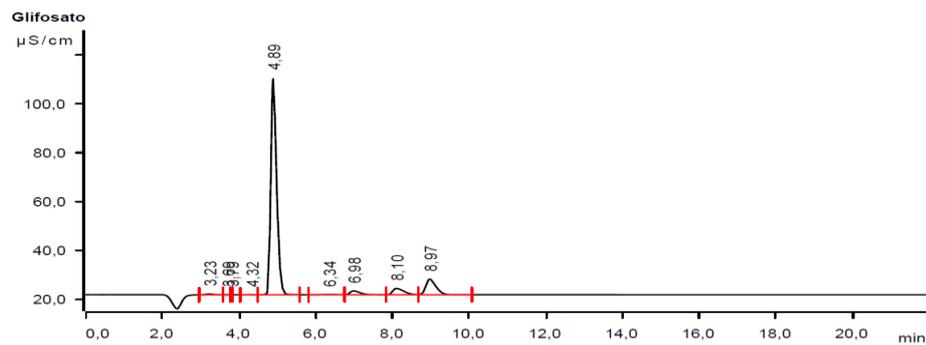


Figura 102 - Cromatograma da amostra 64 correspondente ao município de Madalena

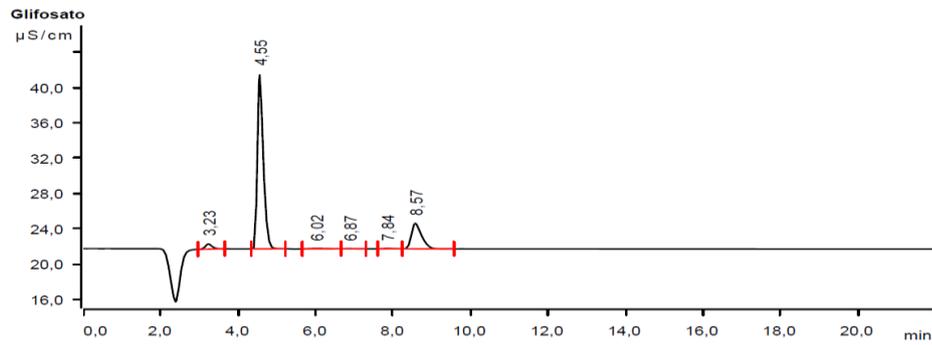


Figura 103 - Cromatograma da amostra 65 correspondente ao município de Caridade

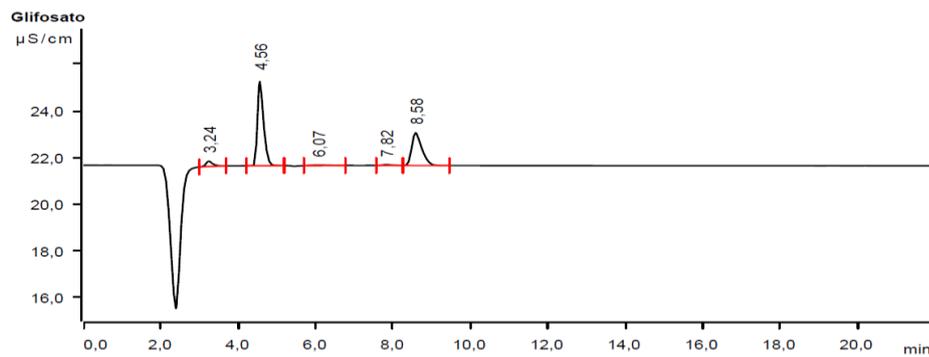


Figura 104 - Cromatograma da amostra 66 correspondente ao município de Canindé

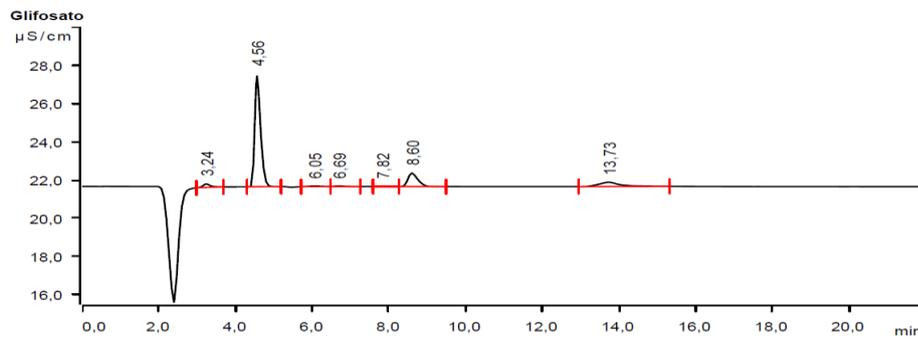


Figura 105 - Cromatograma da amostra 67 correspondente ao município de Paramoti

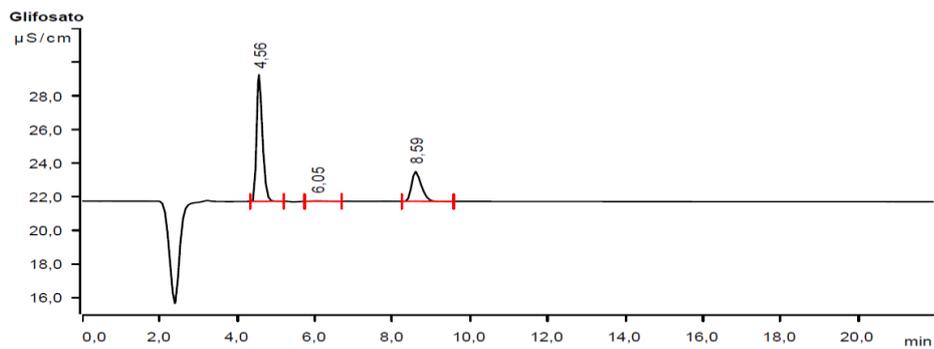


Figura 106 - Cromatograma da amostra 68 correspondente ao município de Tabuleiro do Norte

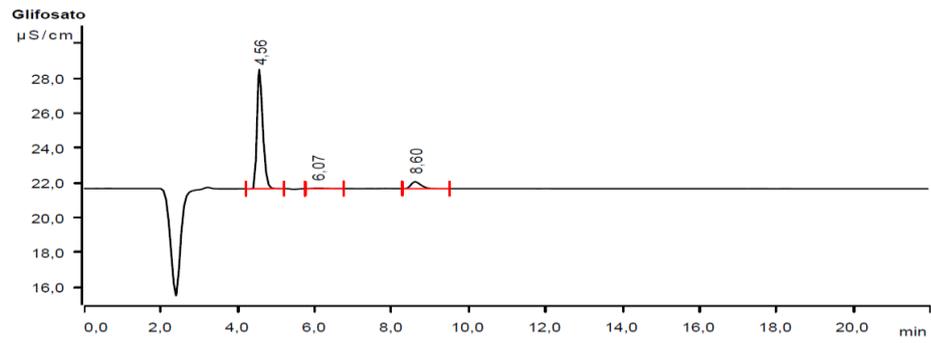


Figura 107 - Cromatograma da amostra 69 correspondente ao município de Baixio

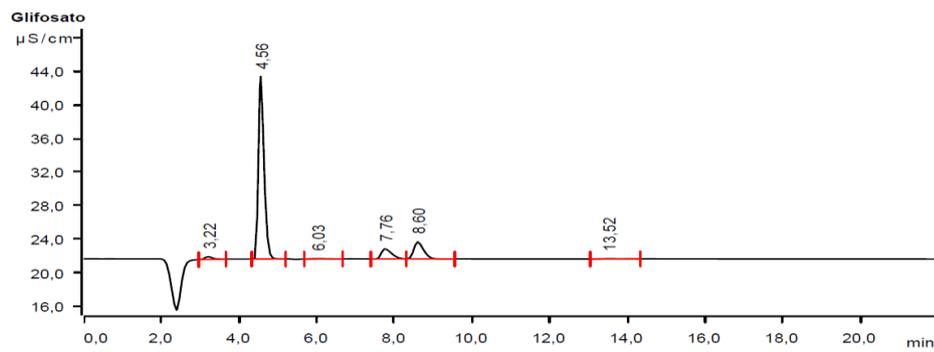


Figura 108 - Cromatograma da amostra 70 correspondente ao município de Cedro

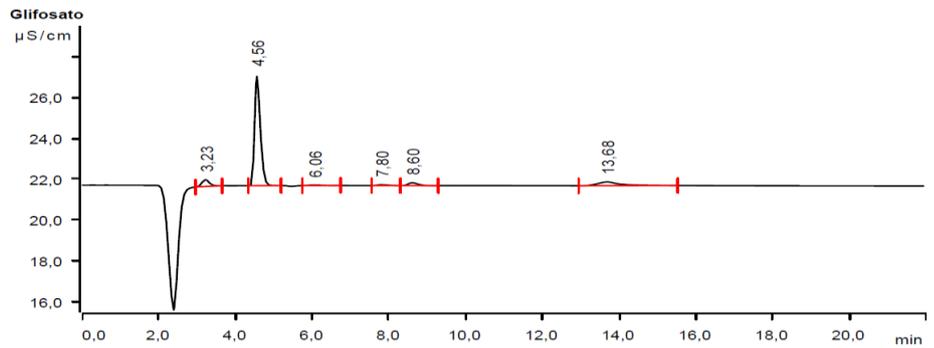


Figura 109 - Cromatograma da amostra 71 correspondente ao município de Icó

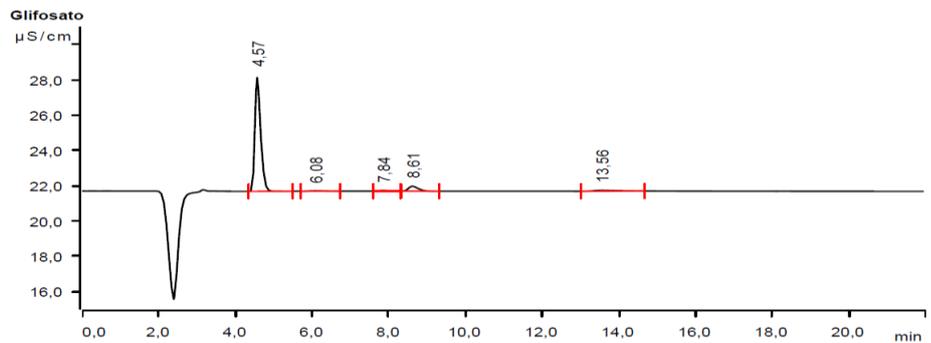


Figura 110 - Cromatograma da amostra 72 correspondente ao município de Ipaumirim

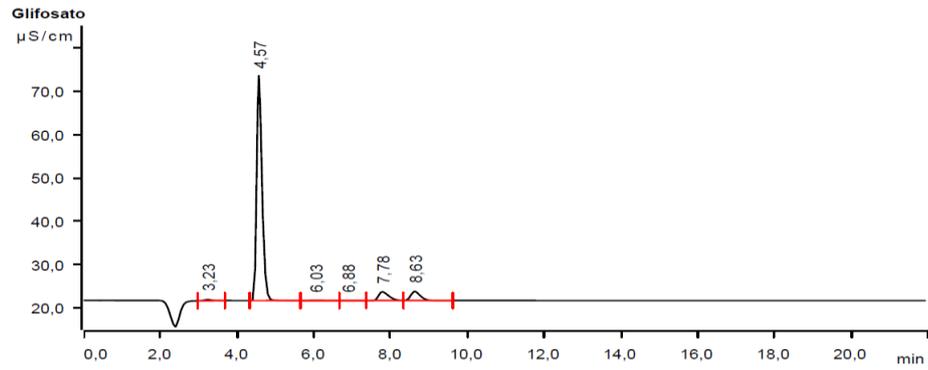


Figura 111 - Cromatograma da amostra 73 correspondente ao município de Lavras da Mangabeira

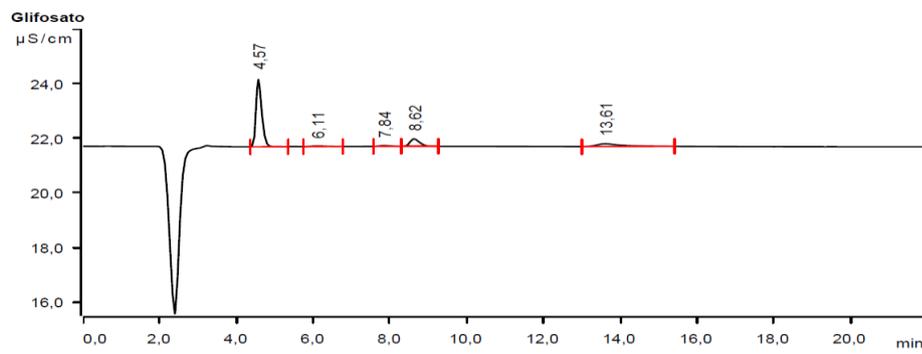


Figura 112 - Cromatograma da amostra 74 correspondente ao município de Umari

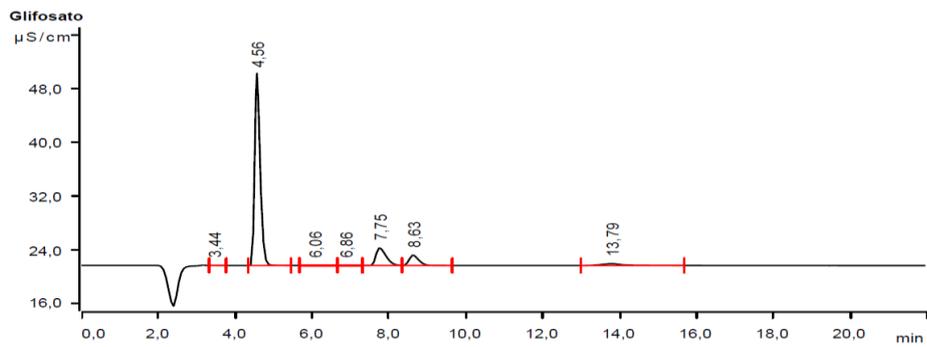


Figura 113 - Cromatograma da amostra 75 correspondente ao município de Orós

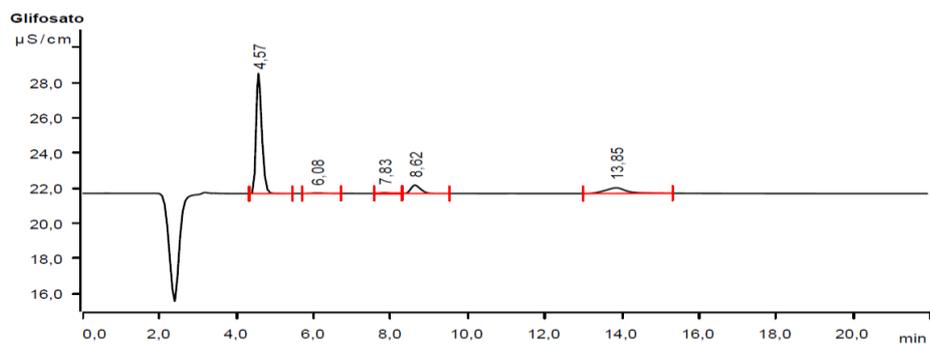


Figura 114 - Cromatograma da amostra 76 correspondente ao município de Acaraú

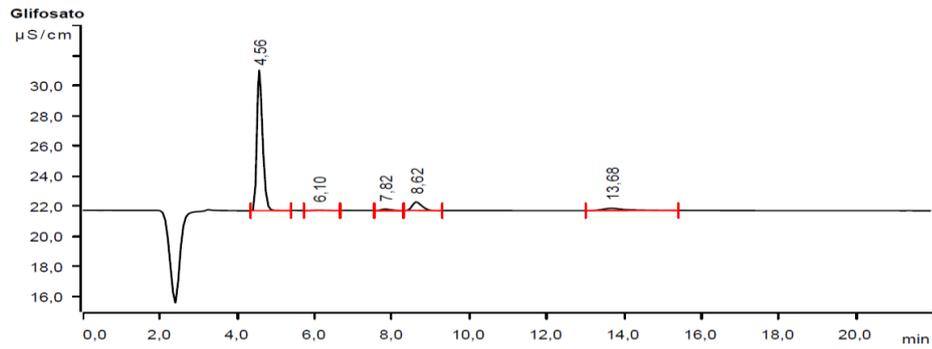


Figura 115 - Cromatograma da amostra 77 correspondente ao município de Cruz

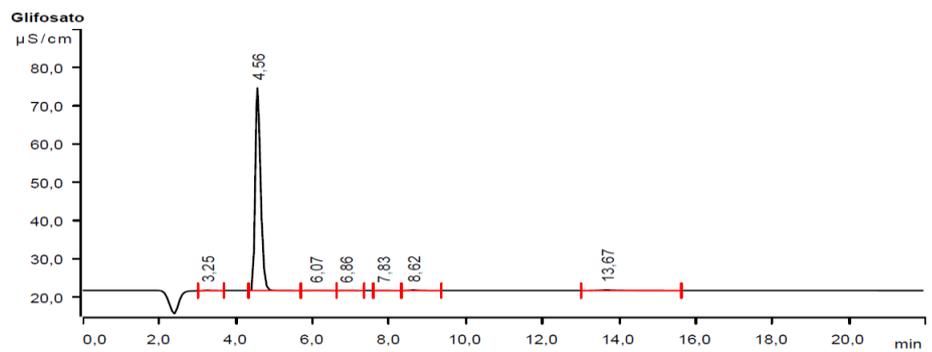


Figura 116 - Cromatograma da amostra 78 correspondente ao município de Bela Cruz

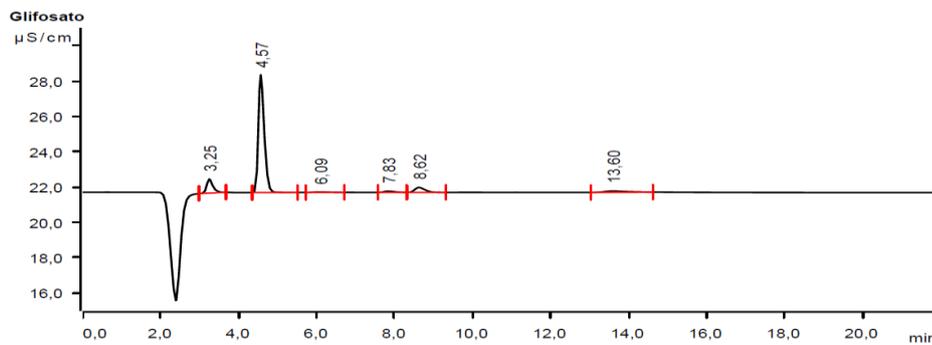


Figura 117 - Cromatograma da amostra 79 correspondente ao município de Marco

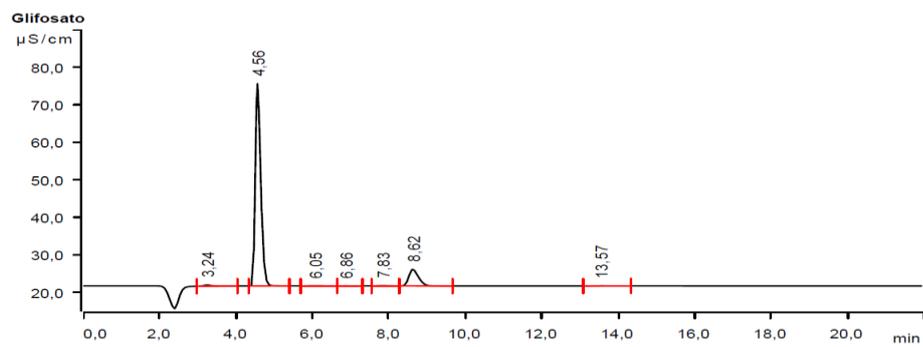


Figura 118 - Cromatograma da amostra 80 correspondente ao município de Jijoca de Jericoacoara

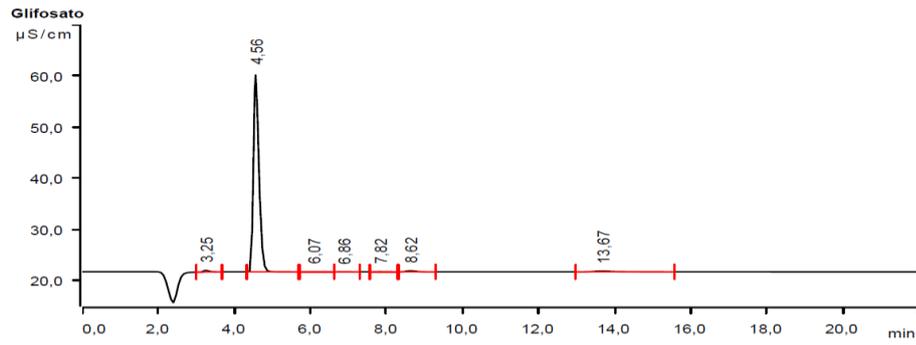


Figura 119 - Cromatograma da amostra 81 correspondente ao município de Itarema

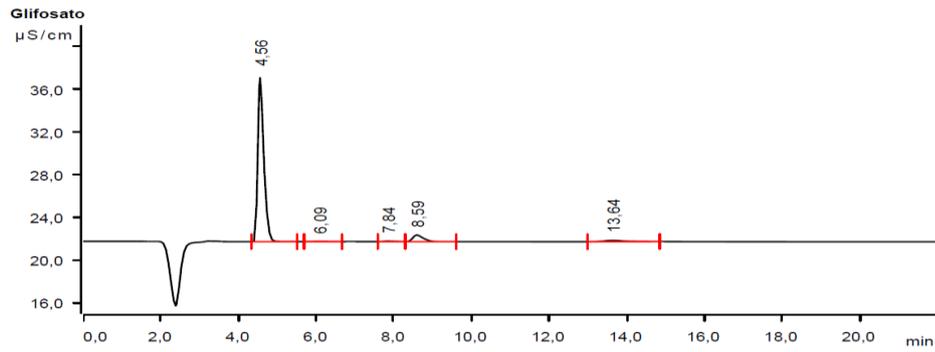


Figura 120 - Cromatograma da amostra 82 correspondente ao município de Abaiara

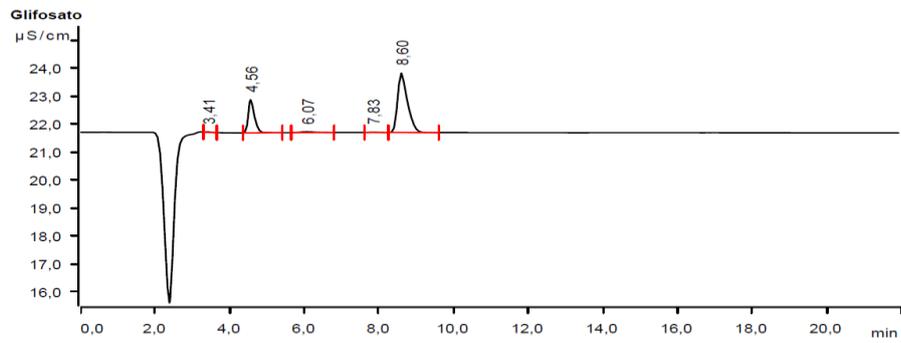


Figura 121 - Cromatograma da amostra 83 correspondente ao município de Aurora

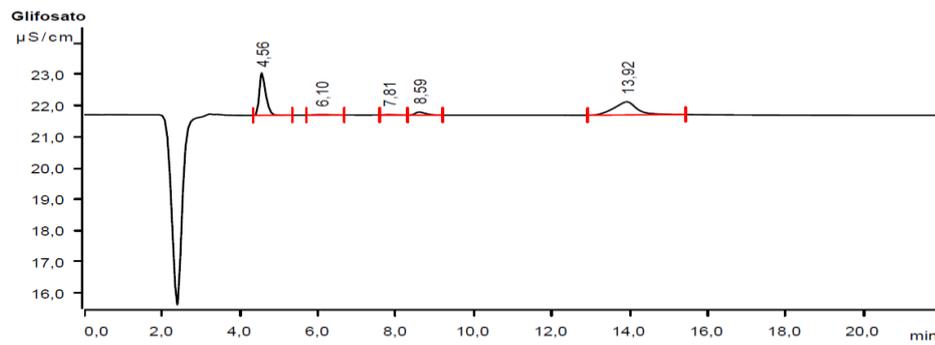


Figura 122 - Cromatograma da amostra 84 correspondente ao município de Barro

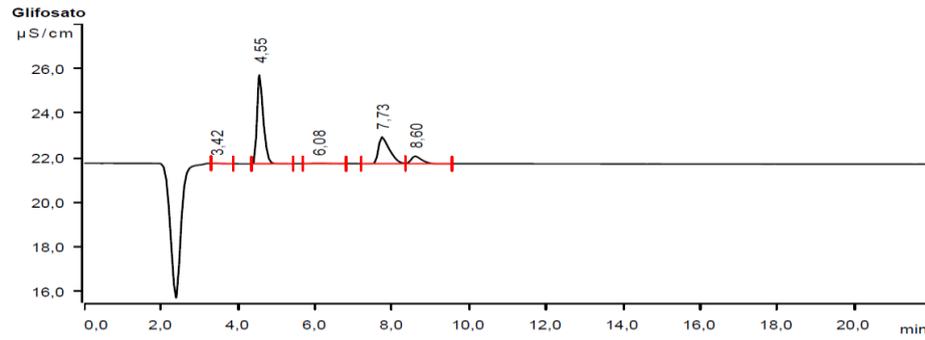


Figura 123 - Cromatograma da amostra 85 correspondente ao município de Brejo Santo

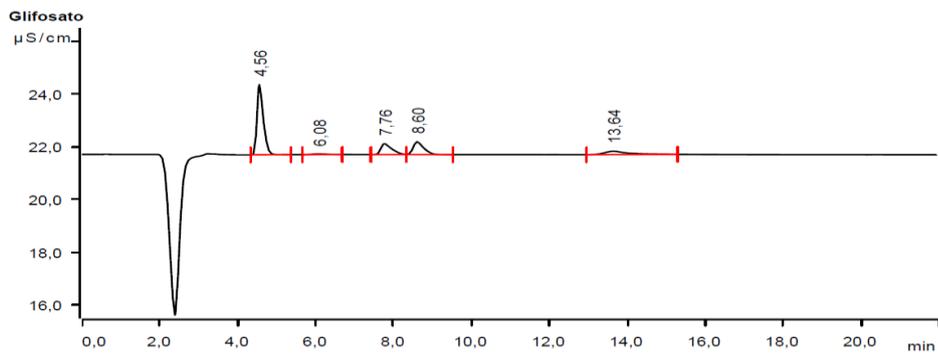


Figura 124 - Cromatograma da amostra 86 correspondente ao município de Jati

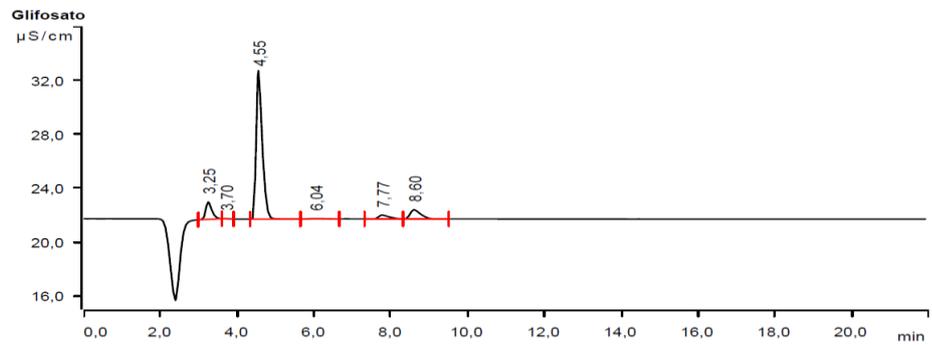


Figura 125 - Cromatograma da amostra 87 correspondente ao município de Mauriti

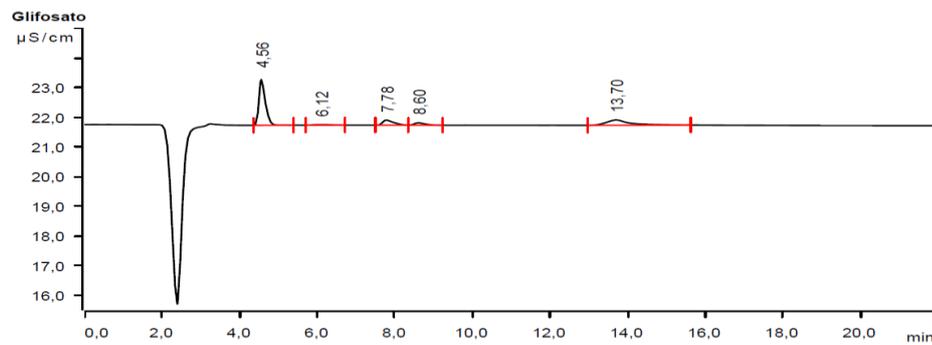


Figura 126 - Cromatograma da amostra 88 correspondente ao município de Milagres

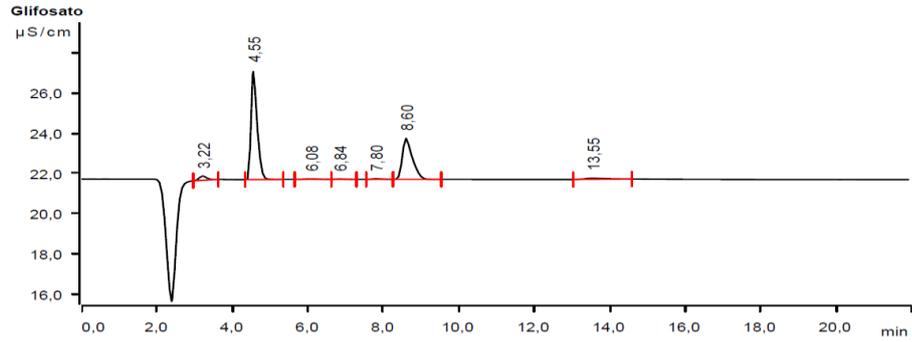


Figura 127 - Cromatograma da amostra 89 correspondente ao município de Penaforte

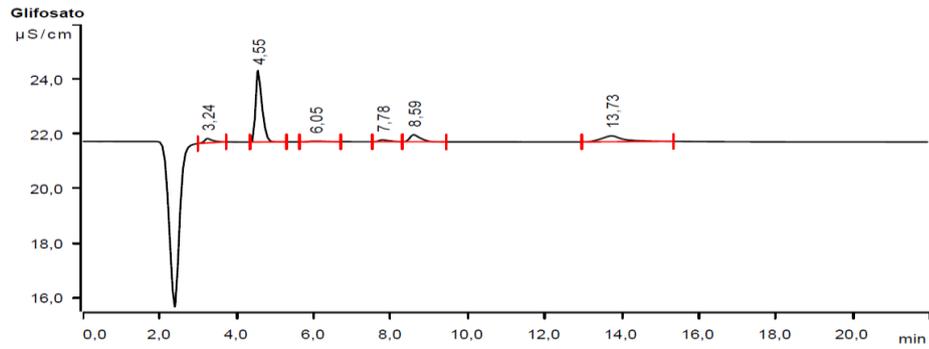


Figura 128 - Cromatograma da amostra 90 correspondente ao município de Porteirias

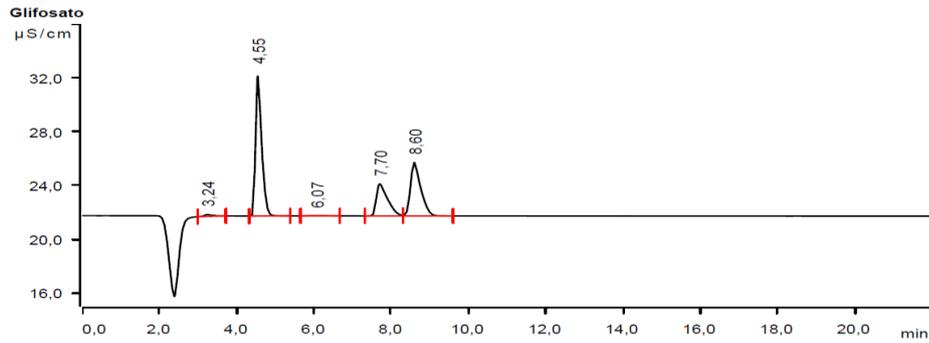


Figura 129 - Cromatograma da amostra 91 correspondente ao município de Arneiroz

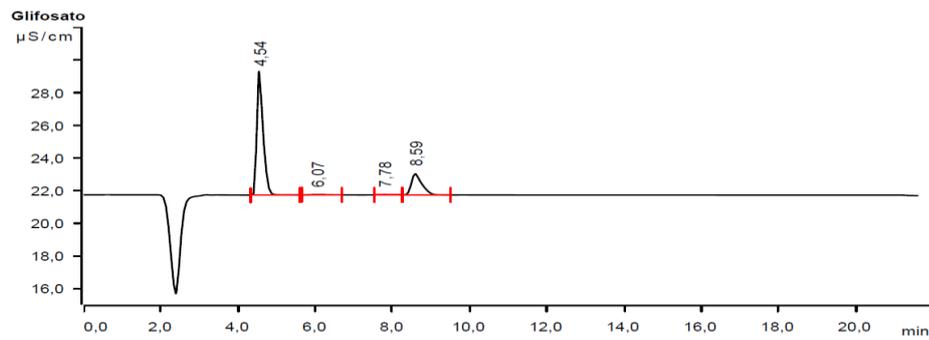


Figura 130 - Cromatograma da amostra 92 correspondente ao município de Aiuaba

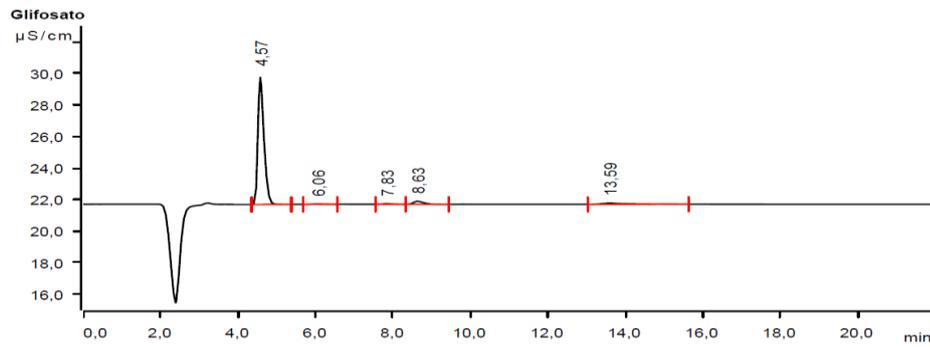


Figura 131 - Cromatograma da amostra 93 correspondente ao município de Parambu

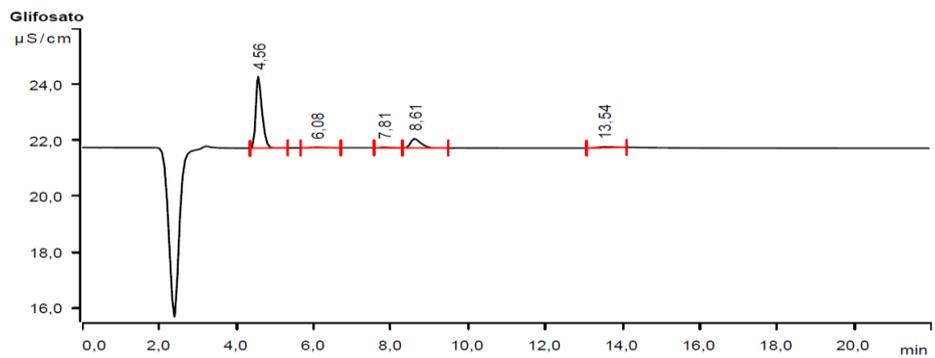


Figura 132 - Cromatograma da amostra 94 correspondente ao município de Altaneira

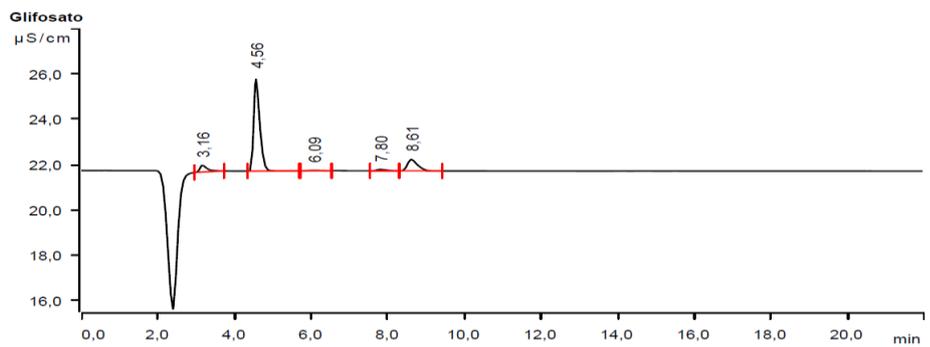


Figura 133 - Cromatograma da amostra 95 correspondente ao município de Araripe

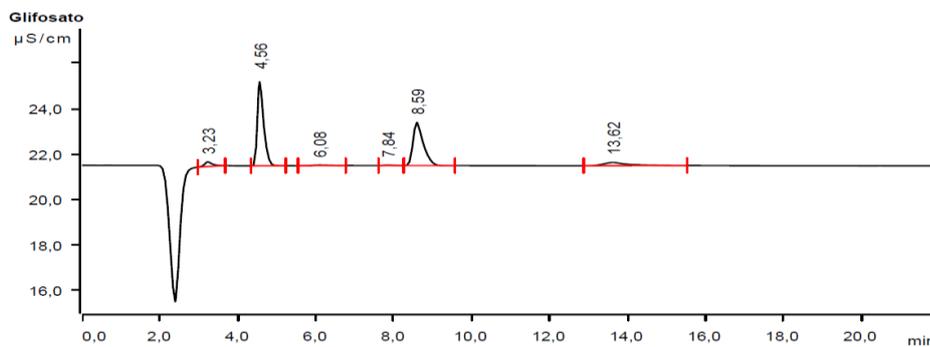


Figura 134 - Cromatograma da amostra 96 correspondente ao município de Campos Sales

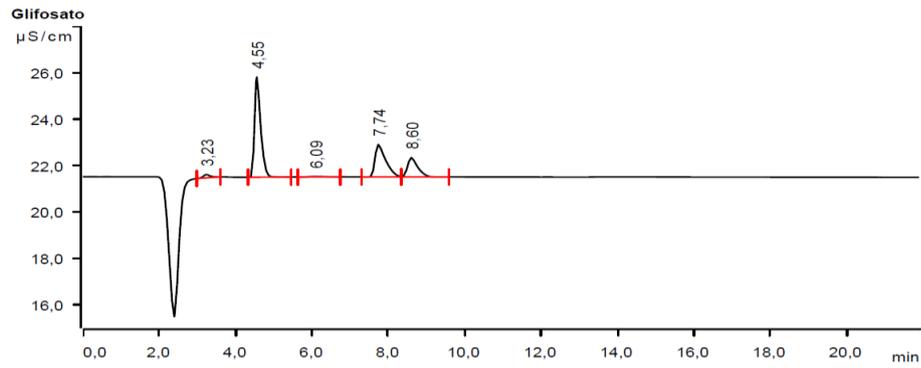


Figura 135 - Cromatograma da amostra 97 correspondente ao município de Crato

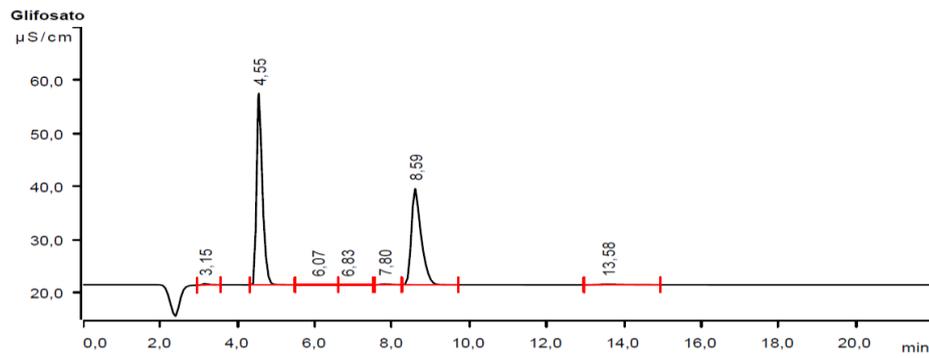


Figura 136 - Cromatograma da amostra 98 correspondente ao município de Farias Brito

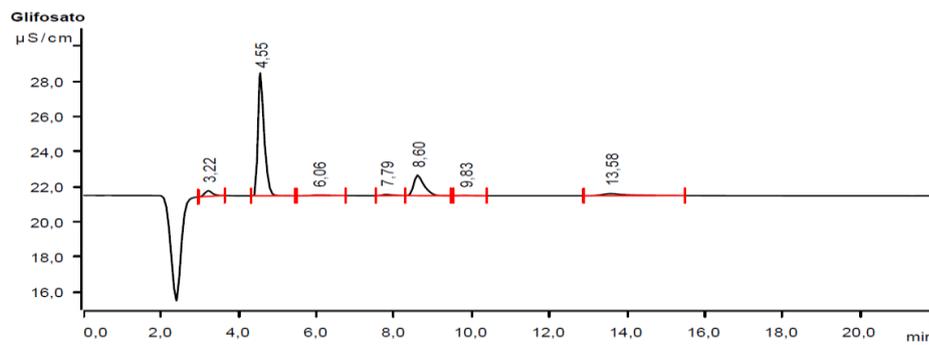


Figura 137 - Cromatograma da amostra 99 correspondente ao município de Salitre

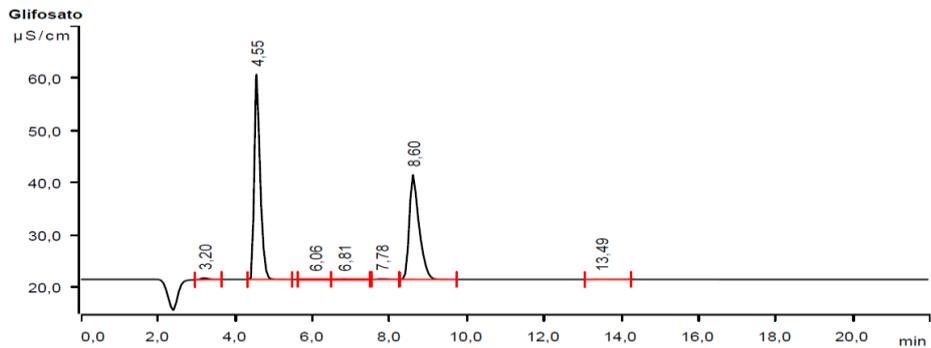


Figura 138 - Cromatograma da amostra 100 correspondente ao município de Santana do Cariri

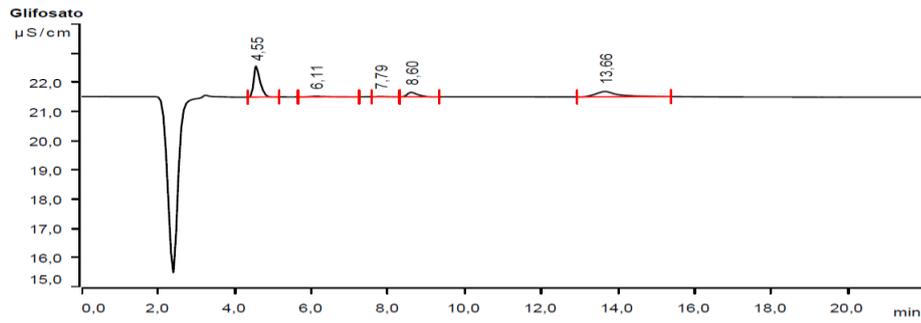


Figura 139 - Cromatograma da amostra 101 correspondente ao município de Tarrafas

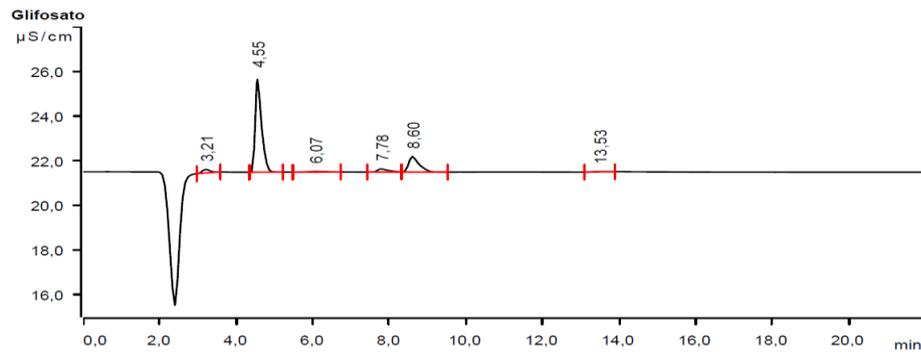


Figura 140 - Cromatograma da amostra 102 correspondente ao município de Várzea Alegre

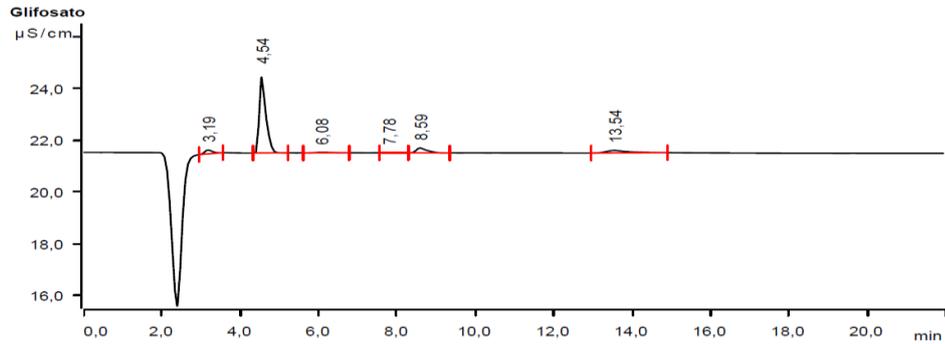


Figura 141 - Cromatograma da amostra 103 correspondente ao município de Assaré

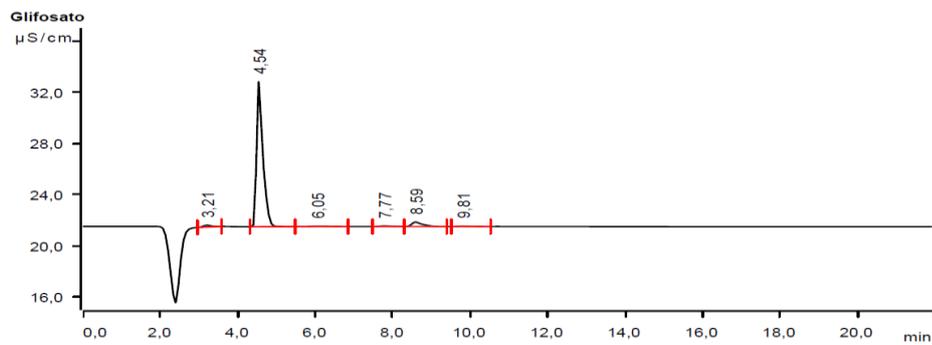


Figura 142 - Cromatograma da amostra 104 correspondente ao município de Caririaçu

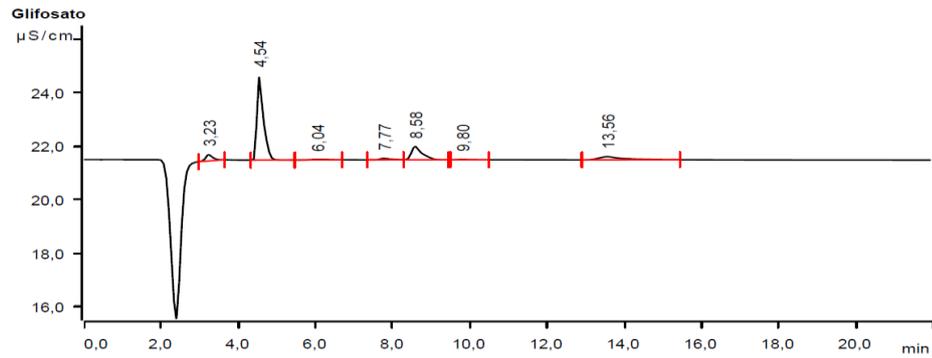


Figura 143 - Cromatograma da amostra 105 correspondente ao município de Juazeiro do Norte

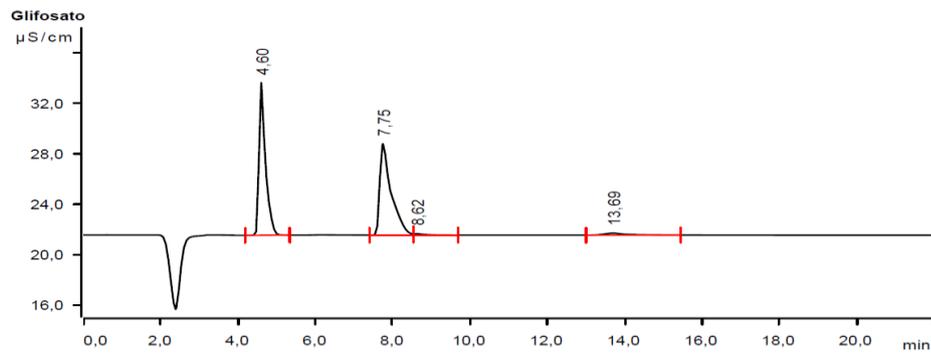


Figura 144 - Cromatograma da amostra 106 correspondente ao município de Missão Velha

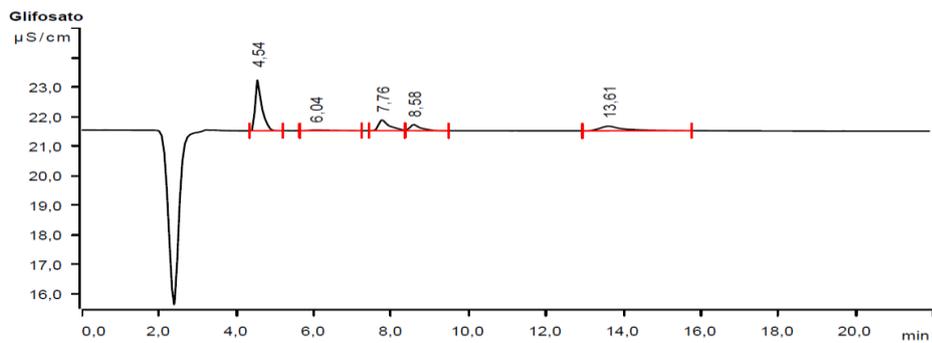


Figura 145 - Cromatograma da amostra 107 correspondente ao município de Jardim

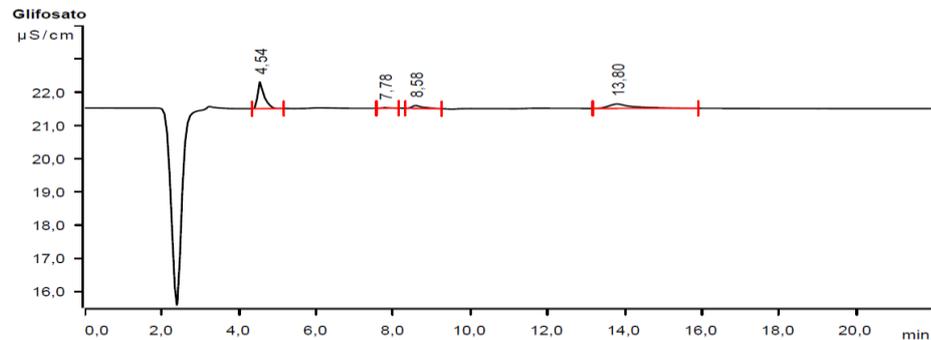


Figura 146 - Cromatograma da amostra 108 correspondente ao município de Barbalha

