

TRANSPORTE MEDIADO POR COLOIDES E O SEU EFEITO NA DINÂMICA DOS POLUENTES NO SOLO

Alana Deduck Cicilinski^{a,*}, Vander de Freitas Melo^{b,†} e Patricio Peralta-Zamora^{a,†}^aDepartamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 81531-980 Curitiba – PR, Brasil^bDepartamento de Solos e Engenharia Agrícola, Universidade Federal do Paraná, 33505-658 Curitiba – PR, Brasil

Recebido: 18/10/2023; aceito: 09/02/2024; publicado online: 26/04/2024

Revisão

COLLOID-MEDIATED TRANSPORT AND THEIR EFFECT ON THE DYNAMICS OF SOIL POLLUTANTS. Assessing the dynamics of pollutants in the environment is a very complex challenge, primarily because of the large number of variables involved. Thus, in addition to processes that depend on the physicochemical properties of the pollutant and the main characteristics of the contaminated environment, there are less obvious phenomena that also influence the dynamics of pollutants, such as colloid-mediated transport. The objective of this work is to elucidate the main characteristics of this process and its influence on the transport of pollutants through the soil, taking glyphosate as an example. Although this pollutant is strongly retained by soil components, its presence in groundwater is quite frequent, often due to this facilitated transport by colloids.

Keywords: soil colloids; facilitated transport; glyphosate.

INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a popularização de instrumentos, métodos e estratégias de análise permitiu alcançar baixíssimos limites de detecção, o que permitiu evidenciar a presença de grande número de poluentes, considerados de preocupação emergente, em também numerosas matrizes de relevância ambiental. São milhares de produtos farmacêuticos, insumos industriais, hormônios, pesticidas e drogas ilícitas que contaminam praticamente todos os compartimentos ambientais, sendo potencialmente perigosos para o ser humano, em razão de também serem encontrados com frequência em alimentos e água de consumo.¹⁻³

Em geral, o monitoramento destes poluentes nos diversos compartimentos ambientais é um desafio complexo, em razão da sua usual baixa concentração e da complexidade das matrizes envolvidas. Neste contexto, particularmente difícil se mostra o estudo da dinâmica dos poluentes inseridos no ambiente, a qual depende tanto das características físico-químicas do poluente, como das peculiaridades e complexidades da matriz ambiental contaminada. Esta complexidade se mostra especialmente crítica nos estudos envolvendo solos, em razão da diversidade de frações com capacidade para interagir com os poluentes orgânicos, afetando a sua mobilidade.⁴⁻⁶

O solo é um sistema complexo, que apresenta características físico-químicas e morfológicas muito variadas, das quais depende a sua interação com os poluentes nela depositados. Além disso, o solo apresenta uma rica população de fungos, bactérias, algas e protozoários, que são responsáveis por reações metabólicas que modificam a estrutura dos poluentes, o que pode representar um papel decisivo no destino das substâncias inseridas no meio. Dependendo deste conjunto de características, o poluente pode ser retido no solo, infiltrar, difundir e ser transportado pela solução do solo ou ser modificado pela ação de processos químicos e biológicos⁷ (ver ilustração na Figura 1).

Além dos processos antes mencionados, grande parte dos quais pode ser intuitivamente compreendido, existem fenômenos menos evidentes que também contribuem com a mobilidade dos poluentes no solo. Neste contexto destaca o transporte mediado por coloides, que pode modificar a dinâmica do transporte de poluentes.^{8,9}

Em geral, a percolação de poluentes, associados ou não a coloides, se limita a solos de elevada porosidade. Assim, o processo de migração ao longo dos perfis do solo em direção ao nível freático se processa principalmente através de macroporos (diâmetro > 0,05 mm) que ocorrem entre os agregados do solo. A quantidade de macroporos é máxima em estruturas granulares pequenas (< 2 mm) de Latossolos oxidicos de regiões tropicais úmidas.¹⁰ No outro extremo, solos com estruturas de grandes blocos ou prismas apresentam baixo percentual de macroporos, o que limita a percolação.

No Brasil, o plantio de espécies agrícolas ocorre principalmente no ambiente de alta macroporosidade dos Latossolos, contudo, a percolação de poluentes e moléculas de defensivos agrícolas iônicos (p. ex. herbicidas) apresenta baixa possibilidade de atingir o nível freático, em razão da elevada profundidade do horizonte B (que pode chegar a dezenas de metros) e da presença de sítios de adsorção nos minerais da fração argila.

De qualquer forma, a presença de pesticidas, como glifosato, nas águas subterrâneas levanta alguns questionamentos sobre o transporte de poluentes através do solo, ao mesmo tempo que sugere mobilização através de poros e fraturas, graças aos processos mediados por coloides.^{11,12}

Esta revisão objetiva elucidar os principais aspectos associados ao transporte mediado por coloides, enfatizando a sua relevância em relação à dinâmica e à propagação dos poluentes no solo. A discussão é conduzida tomando glifosato como modelo, não apenas em razão da sua relevância ambiental, mas principalmente em função de apresentar características físico-químicas que viabilizam este tipo de transporte.

GLIFOSATO: CARACTERÍSTICAS E IMPLICAÇÕES AMBIENTAIS

De acordo com antecedentes publicados pela Embrapa,¹³ entre 1975 e 2017 a produção de grãos no Brasil cresceu mais de seis vezes, chegando à marca de 236 milhões de toneladas, ao passo que a área plantada apenas dobrou de tamanho. Esta alta produtividade agrícola foi propiciada pelo aprimoramento de técnicas, pela introdução de espécies resistentes e, concomitantemente, pelo maior consumo de agrotóxicos. Antecedentes de 2015 mostram que as culturas de soja, milho e cana respondem por 82% de todo o volume de agrotóxicos utilizados no país, com claro destaque para

*e-mail: alanadeduck8@gmail.com

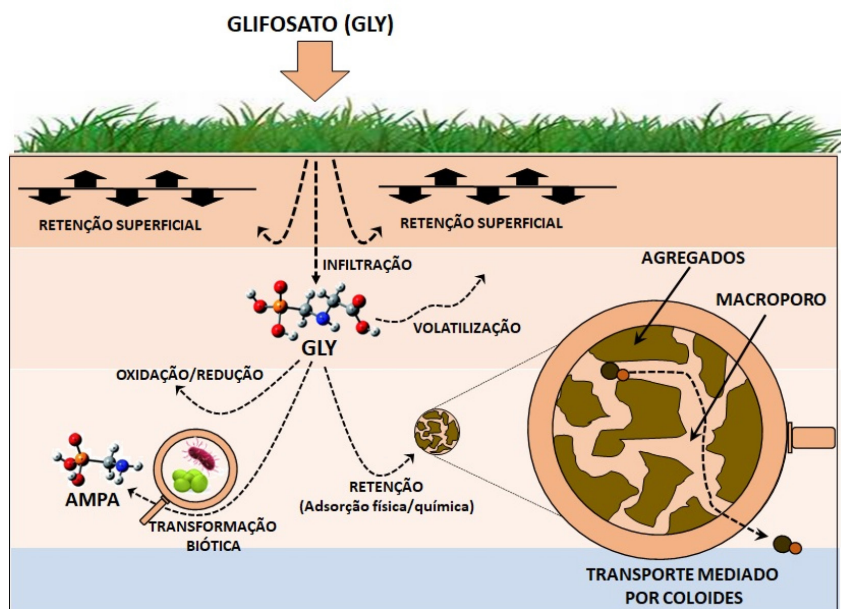


Figura 1. Ilustração dos principais processos relacionados à dinâmica de poluentes no solo, enfatizando o transporte de poluentes (como o glifosato) mediado por colóides

glifosato (GLY), que é utilizado em doses entre 5,5 e 1,3 L ha⁻¹.¹⁴ Conforme dados disponibilizados pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA),¹⁵ GLY foi o ingrediente ativo mais vendido no Brasil em 2018, totalizando 195.0562 toneladas (quatro vezes mais que o segundo colocado, o ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D)).

O glifosato [*N*-(fosfometil) glicina] é um herbicida de amplo espectro, utilizado na agricultura e no controle de plantas daninhas aquáticas. Embora o glifosato tenha sido desenvolvido em 1950, ele foi comercialmente disponibilizado pela Monsanto Company somente em 1974, como o herbicida Roundup®,¹⁶ sendo classificado como herbicida não-seletivo (afeta todas as plantas não transgênicas), sistêmico (transloca-se na planta) e pós-emergente (atua em plantas que já germinaram e passaram do solo).

Este herbicida atua como um potente inibidor da atividade da 5-enolpiruvilshiquimato-3-fosfato sintase (EPSPS), enzima que participa da síntese de aminoácidos aromáticos e, por consequência, de hormônios e outros metabólitos vegetais críticos, incluindo flavonóides, ligninas e outros compostos fenólicos.¹⁷ O glifosato é o único composto comercializado que apresenta um excelente desempenho na inibição de EPSPS em plantas superiores, o que, juntamente com muitas outras propriedades desejáveis, faz dele um herbicida ímpar.¹⁸

No ambiente, a via primária de degradação do glifosato está associada a bactérias do solo, em particular *Pseudomonas*, o que resulta na produção do seu principal metabolito, o ácido aminometilfosfônico (AMPA), e de ácido glioxílico. Uma via de degradação alternativa e menos comum foi identificada na presença de espécies específicas de bactérias do solo, as quais metabolizam o glifosato em fosfato inorgânico e sarcosina e, posteriormente, convertem a sarcosina em glicina (Figura 2).¹⁹

Uma vez que o glifosato é aplicado diretamente no solo, o seu transporte é fortemente influenciado pelas propriedades do solo, incluindo a biodiversidade e tipo de cobertura vegetal, biomassa e atividade microbiana, teor e composição mineral da fração argila, teor e qualidade da matéria orgânica, além de outras características, como temperatura, umidade e aeração.²⁰ Por outro lado, o transporte também depende das características físico-químicas do glifosato, destacando-se as apresentadas na Tabela 1.

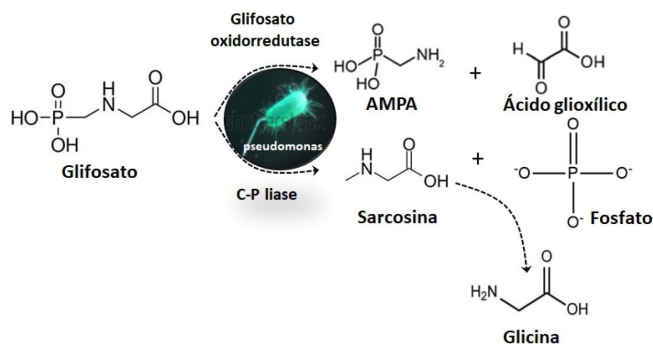


Figura 2. Ilustração das principais vias de degradação microbiológica de glifosato no solo

Tabela 1. Propriedades físicas e químicas do glifosato

Propriedade	Valor
K_H / (Pa m ³ mol ⁻¹) (25 °C)	$1,41 \times 10^{-5}$
log K_{ow}	-4,59-0,94
log K_{oc}	-0,43-4,38
pK_a	2,32; 5,86; 10,86
$t_{1/2}$ solo / dia	20-100
$t_{1/2}$ águas superficiais / dia	49-70
PV / Pa	$2,59 \times 10^{-5}$ -0,001
S_w / (mg L ⁻¹) (25 °C)	10000-15700

Fonte: adaptado de Mackay et al.²¹ K_H : constante da Lei de Henry; K_{ow} : coeficiente de partição octanol-água; K_{oc} : coeficiente de sorção; pK_a : constante de dissociação ácida; $t_{1/2}$: tempo de meia vida; PV: pressão de vapor; S_w : solubilidade em água.

O glifosato é um herbicida com característica ácida, apresentando três valores de pK_a . Dessa maneira, o pH é o fator determinante no comportamento dessa molécula, uma vez que determina a forma iônica predominante na solução do solo. Com base nos valores da constante da Lei de Henry (K_H) e de pressão de vapor (PV), o potencial de volatilização do glifosato pode ser considerado de nível baixo a muito baixo, o que indica que esta é uma das formas

menos eficazes de mobilidade deste herbicida. A partir dos valores do coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) e da solubilidade em água (S_w), infere-se que o glifosato é um herbicida hidrofílico de alta solubilidade, o que indica pronta dissolução. Por outro lado, os valores do coeficiente de sorção normalizado pelo teor de carbono orgânico do solo (K_{oc}) são bastante divergentes (-0,43 e 4,38), principalmente porque este parâmetro é inerente às propriedades do solo. Entretanto, estudos realizados por Sprankle *et al.*,²² Glass,²³ Autio *et al.*²⁴ e Carreta *et al.*²⁵ mostram uma alta tendência pela adsorção de glifosato no solo, o que implica reduzida mobilidade. A este respeito, Sprankle *et al.*²² observam que a mobilidade do glifosato no solo é muito limitada, sendo afetada pelo pH, teor de fosfato e tipo de solo.

De acordo com Glass,²³ a adsorção de glifosato se relaciona com processos de troca iônica envolvendo a fração argila, enquanto Piccolo *et al.*²⁶ sugerem que a retenção de glifosato é devida a um mecanismo de troca de ligantes que envolve a fração metal-ácido húmico (Fe-HA). Embora o mecanismo de sorção dependa das propriedades do solo, a baixa mobilidade do glifosato é muito bem documentada, o que implica limitada lixiviação vertical através da coluna do solo²⁷ e, conseqüentemente, baixa disponibilidade para plantas ou outros organismos do solo.

Tendo em vista as características acima expostas, importante questão a ser avaliada é o possível risco de poluição de águas superficiais e subterrâneas pelo glifosato. O deslocamento do glifosato e seu metabólito do local de aplicação para águas subterrâneas e superficiais pode, de fato, usar vários caminhos dependendo da configuração do campo (classe de solo, tipo e qualidade dos colóides, forma e tamanho dos agregados do solo, que define a percentagem e continuidade dos macroporos, etc.), práticas agrícolas (aplicação, plantio direto) e condições meteorológicas (intensidade e magnitude das chuvas).

O escoamento superficial, ou *runoff*, é o movimento dos pesticidas na superfície do solo, junto com partículas do mesmo, após chuvas intensas em relevos mais íngremes (suave e forte ondulados). De maneira geral, os pesticidas que apresentam maior persistência e maior sorção às partículas do solo, revelam maior potencial de escoamento superficial. De acordo com o método proposto por Goss,²⁸ as moléculas que mostram alto potencial de transporte associado aos sedimentos são aquelas que apresentam longa persistência ($t_{1/2} \geq 40$ dias) e elevada sorção no solo ($K_{oc} \geq 1000 \text{ L kg}^{-1}$), ou então uma alta sorção ($K_{oc} \geq 500 \text{ L kg}^{-1}$) associada à baixa solubilidade em água ($S_w \leq 0,5 \text{ mg L}^{-1}$).²⁰ Assim, de acordo com os dados apresentados na Tabela 1, o glifosato se enquadra na primeira situação, ao apresentar longa persistência e alta sorção ao solo, o que justifica afirmar preliminarmente que este herbicida possui significativa tendência em escoar superficialmente nos solos.

O transporte por meio de lixiviação leva em consideração as propriedades de persistência ($t_{1/2}$) e sorção ao solo (K_{oc}). Em 1989, Gustafson²⁹ propôs um índice para classificar pesticidas de acordo com seu potencial de lixiviação, o índice GUS (Equação 1), que permite a classificação apresentada na Tabela 2.

$$\text{GUS} = \log t_{1/2} (4 - \log K_{oc}) \quad (1)$$

onde: GUS é um número empírico adimensional, $t_{1/2}$: persistência (dias), K_{oc} : sorção ao solo (L kg^{-1}).

Em seu trabalho original, Gustafson avaliou o potencial de lixiviação de 44 pesticidas, porém, o glifosato não consta entre os produtos estudados. Contudo, é fácil obter o índice GUS, uma vez que os valores de $t_{1/2}$ e K_{oc} do glifosato estão disponíveis na literatura e constam na Tabela 1. Utilizando os extremos das faixas de $t_{1/2}$ e K_{oc} , tem-se GUS de 5,76 para os menores valores, o que acarreta uma

Tabela 2. Classificação do potencial de lixiviação conforme índice GUS

Índice GUS	Avaliação
< 1,8	não-lixiviável
$\geq 1,8$ e $\leq 2,8$	intermediário
> 2,8	lixiviável

Fonte: adaptado de Gustafson.³⁰

classificação do glifosato como lixiviável, e GUS de -0,76 para os limites superiores das faixas apresentadas, classificando o herbicida como não lixiviável.

É relevante salientar que discrepâncias deste tipo são comuns na avaliação de parâmetros associados ao solo, principalmente em razão da grande variabilidade nas suas propriedades. De qualquer forma, estima-se que o risco de poluição de águas subterrâneas pelo glifosato e AMPA seja baixo, principalmente em solos profundos, não estruturados ou com agregados de maior crescimento no eixo vertical e de tamanhos grande ou muito grande e com baixa presença de macroporos. Adicionalmente, estima-se que a ocorrência de glifosato na água de drenagem não significa necessariamente lixiviação para as águas subterrâneas, porque as camadas mais profundas do solo podem sorver e até mesmo degradar o herbicida antes que este atinja a água subterrânea.^{19,30}

TRANSPORTE MEDIADO POR COLOIDES

Natureza dos colóides do solo

Os colóides são operacionalmente definidos como partículas com diâmetro inferior a $10 \mu\text{m}$.³¹ No solo, esta fração coloidal é formada a partir da decomposição (ou intemperismo) de materiais precursores, como resíduos orgânicos e minerais primários.

Os colóides orgânicos envolvem uma fração não húmica, constituída de carboidratos, aminoácidos, proteínas e lipídeos, e uma fração húmica, resultante da transformação (humificação) da matéria orgânica proveniente de restos de tecidos vegetais e animais, enquanto os colóides inorgânicos correspondem principalmente a minerais secundários, como minerais aluminossilicatados (caulinita) e óxidos e hidróxidos de ferro (hematita e goethita) e alumínio (gibbsita). Nos solos, os minerais coloidais secundários na fração argila tem limite superior de $2 \mu\text{m}$, sendo que os compostos orgânicos húmicos são ainda menores.

É relevante destacar que esta distinção pode ser considerada uma grande simplificação, em razão do material coloidal ser normalmente uma mistura de ambos tipos de materiais.³¹ Esta complexa associação organo-mineral pode ocorrer na forma de microagregados e macroagregados (colóides ocluídos) ou como colóides dispersáveis em água (colóides livres), que são potencialmente móveis.³²

Em geral, a fração coloidal apresenta elevada e heterogênea área superficial, envolvendo variedade de funcionalidades e cargas. Assim, esta fração apresenta elevada reatividade química, o que favorece a interação com substratos poluentes, com relevantes implicações no seu transporte e destino.

Os óxidos e hidróxidos de Fe (hematita e goethita) e Al (gibbsita) são importantes constituintes da fração argila dos solos mais intemperizados dos trópicos húmidos.³³ Esses minerais apresentam altos valores de pH do ponto de cargas zero (pH_{PCZ} entre 7,5 e 8,5), o que confere excesso de cargas positivas para valores de pH do solo abaixo desses limites.^{34,35} Nestas condições ocorre uma maior concentração de grupos ferrol e aluminol biprotonados ($-\text{FeOH}_2^{+0,5}$ e $-\text{AlOH}_2^{+0,5}$),³⁶ o que favorece a adsorção de glifosato, que nestas condições pode apresentar duas ou três cargas negativas.

A adsorção do glifosato nos minerais da fração argila se processa por dois mecanismos: (i) complexação de esfera externa^{37,38} e (ii) complexação de esfera interna.^{39,40} No primeiro caso, os grupos funcionais negativos do glifosato se encontram hidratados e a adsorção se processa por atração eletrostática na camada de Stern ou na dupla camada difusa, no entorno do colóide mineral (Figura 3a). No segundo caso, os grupos funcionais negativos do glifosato da camada de Stern perdem a água de hidratação o que favorece a troca de ligantes envolvendo o grupo biprotonado $-\text{OH}_2^{+0,5}$, o que faz com que o oxigênio do herbicida se ligue diretamente ao Fe ou Al da superfície dos óxidos (Figura 3a). Essa ligação apresenta elevado caráter covalente, sendo mais estável nas condições ambientais.

Estudos realizados por Barja e Afonso⁴¹ mostram que AMPA e glifosato formam complexos na superfície de goethita, cuja extensão depende do pH e da concentração do ligante na solução. Dois complexos de esfera interna predominantes foram identificados, um monodentado em baixos valores de pH e outro bidentado em elevados valores de pH, ambos envolvendo o grupo fosfonato das moléculas em estudo.

A respeito da interação entre GLY e óxidos e hidróxidos de ferro, é oportuno relatar que fosfato e glifosato competem pelos sítios de sorção na superfície da goethita, com clara adsorção preferencial de fosfato.⁴² Trata-se de um antecedente relevante, em razão de fosfato poder dessorver GLY,⁴³ contribuindo com a sua mobilidade no solo.

O efeito da presença de ácido húmico (AH) na adsorção/dessorção de glifosato na goethita foi investigado por Arroyave *et al.*,⁴⁴ observando-se que a presença de AH diminui significativamente a taxa de adsorção de GLY. Seja em função do bloqueio dos locais reativos na superfície da goethita ou de uma provável repulsão eletrostática entre AH e glifosato, a presença de AH também afeta a mobilidade do GLY no solo, com relevantes implicações ambientais.

Com relação aos colóides orgânicos, é importante mencionar que os grupos carboxílicos da matéria orgânica dos solos apresentam pK_a em torno de 4,0. Assim, em valores de pH acima desse limite ocorre a desprotonação deste grupo, o que origina grande quantidade de cargas negativas.⁴⁵ Para viabilizar a adsorção dos grupos carboxílicos do glifosato, também carregados negativamente, é necessária a presença de cátions polivalentes, para formação do complexo matéria orgânica-cátion-glifosato (ponte de cátion) (Figura 3b). Por outro

lado, o glifosato é uma molécula anfótera que também apresenta carga positiva, o que permite a adsorção envolvendo o grupo amina ($-\text{NH}_2^+$) e as cargas negativas da matéria orgânica (Figura 3b). Embora a interação entre glifosato e os colóides orgânicos do solo seja abundantemente documentada, envolvendo inúmeras interações e com diferentes graus de estabilidade, estima-se que a fração orgânica tenha um papel secundário na sorção de GLY em solos.⁴⁶

É interessante salientar que a adsorção por esfera externa do grupo amina ($-\text{NH}_2^+$) é igualmente importante na caulinita, mineral aluminossilicatado do tipo 1:1 (camada formada de uma lâmina de octaedros de Al e uma lâmina de tetraedros de Si) de maior ocorrência nos solos mundiais. A caulinita apresenta pH_{PCZ} em torno de 3,5 e, portanto, excesso de cargas negativas nos valores normais de pH dos solos (entre 4 e 6,5).

Quando a molécula de glifosato entra em contato com os agregados do solo, podem ocorrer todas as reações de adsorção ilustradas na Figura 3. Como resultado, a migração do herbicida no perfil do solo é muito limitada. Por outro lado, glifosato também pode ser adsorvido na dispersão de partículas coloidais, orgânicas e minerais, presente nos macroporos do solo, o que pode ampliar a sua lixiviação no perfil do solo em direção ao nível freático.

Transporte de colóides no solo

Normalmente, a mobilidade dos poluentes é avaliada de acordo com a sua distribuição entre duas fases. Uma fase dissolvida, que passa através de um meio filtrante com tamanho de poro controlado, e uma fase retida, considerada como material particulado. Entretanto, a fase dissolvida pode ser dividida em um grande espectro de partículas coloidais, as quais, apresentando sítios de adsorção para moléculas orgânicas, podem influenciar a mobilidade, reatividade e biodisponibilidade dos poluentes.⁴⁷

Em condições específicas, a fase coloidal pode ser móvel, o que pode favorecer o transporte de poluentes tão rapidamente quanto a fase aquosa. Em geral, este processo é conhecido como “transporte facilitado por colóides”. Entretanto, em função deste processo nem sempre favorecer a mobilidade dos poluentes, o termo “transporte associado a colóides” se mostra mais adequado.

Embora este processo contribua significativamente com o

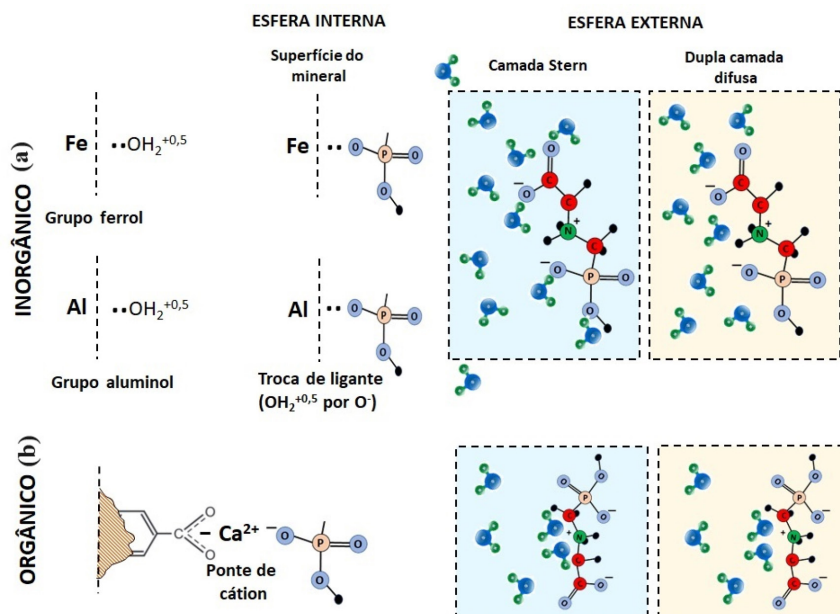


Figura 3. Ilustração dos mecanismos de adsorção do grupo carboxílico desprotonado do glifosato nos óxidos de Fe e Al (esfera externa e interna) (a) e na matéria orgânica (ponte de cátion e esfera externa) (b) do solo

transporte associado ao escoamento superficial, maior ênfase será dada ao processo de lixiviação, que transporta poluentes da zona vadosa às águas subterrâneas.

Este transporte associado a coloides pode ser importante para aumentar as distâncias percorridas por poluentes e patógenos, em relação àqueles previstos para componentes não coloidalmente ligados.⁴⁸

Dada a sua grande heterogeneidade, é bastante difícil prever a movimentação de sólidos, líquidos e gases através do solo. Entretanto, entende-se que existem vias de transporte associadas à presença de macroporos interconectados e a fluxos preferenciais associados à presença de fraturas e rachaduras. Nesta última categoria são reconhecidos fluxos ao longo de fissuras, fluxos através de canais criados pela fauna, fluxos digitais por infiltração da água entre duas camadas do solo e fluxo lateral ao longo de camadas inclinadas.⁴⁹ Embora se estime que cerca de 90% da água infiltrada no solo seja mobilizada através dos macroporos, os fluxos preferenciais operam ativamente dentro do perfil de solo, sendo relevante no transporte de poluentes na direção das águas subterrâneas.^{50,51} Com frequência, os fluxos preferenciais têm sido descritos como verdadeiros atalhos (*by-pass*) da água infiltrada, o que permite contornar grande parte do volume do solo e entrar em contato com a água subterrânea.

Nos últimos anos, grande ênfase tem sido dada ao estudo das interações entre contaminantes dissolvidos e coloides móveis, entendendo-se que estas interações adsorptivas durante eventos de infiltração e outros sistemas de fluxo transitório facilitam o transporte de poluentes em meios porosos. Assim, estudos em escala de campo têm confirmado a rápida migração de radionuclídeos, metais pesados, produtos farmacêuticos e pesticidas adsorvidos por coloides, o que aumenta o fluxo de contaminantes no lençol freático.⁵² Dentro deste contexto destaca-se o transporte facilitado de dioxinas e clorofenóis,⁵³ bisfenol A⁵⁴ e tetraciclina.⁵⁵

Muitos estudos têm sido realizados para avaliar o transporte de pesticidas por meio do fluxo preferencial de água. De acordo com resultados compilados por Zhang *et al.*,⁵⁶ este fenômeno é responsável pela maior parte do transporte de pesticidas nos perfis do solo, mesmo quando adsorvidos pelas partículas do solo. Salienta-se, adicionalmente, que o fluxo preferencial de água é vital para a recarga das águas subterrâneas, o que levanta alertas sobre o transporte de poluentes.⁵⁷

Na Figura 4 se apresenta uma representação esquemática do transporte de espécies químicas (pequenos círculos pretos) por portadores coloidais em meios porosos. O veículo coloidal pode ser uma partícula inorgânica, uma macromolécula orgânica, uma entidade biológica (vírus, bactéria, picoplâncton, detritos biológicos), ou um agregado destes.

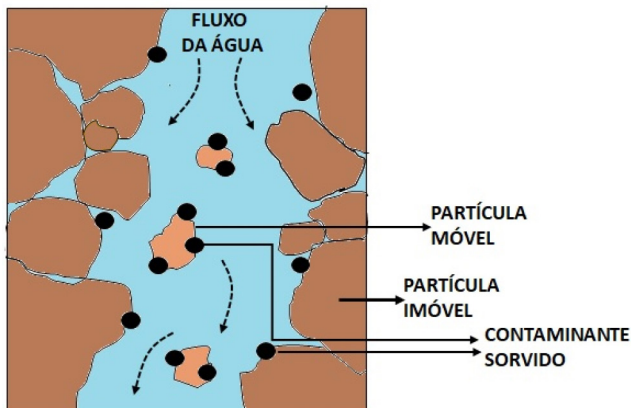


Figura 4. Representação do transporte de compostos por portadores coloidais do solo

Transporte de glifosato por coloides do solo

Os coloides são reconhecidamente grandes contribuintes na migração de contaminantes fortemente sorventes, como é o caso do glifosato. Em pesquisa realizada na China, Zhang *et al.*⁵⁷ avaliaram a liberação e o transporte de coloides naturais via escoamentos superficiais e subsuperficiais em eventos de resposta a chuva. Os autores observaram que a concentração de coloides no escoamento superficial foi sempre 1 a 2 ordens de grandeza maior do que nos fluxos subsuperficiais. Concluíram também que a dinâmica dos coloides nos fluxos de escoamento superficial e subsuperficial foi regida pela intensidade da precipitação e sua distribuição temporal e que as partículas coloidais com tamanhos menores que 10 μm dominaram o escoamento superficial. De acordo com os autores, esses resultados indicam a necessidade de evitar a aplicação de agroquímicos altamente sorventes, como o glifosato, imediatamente antes da chuva, pois seu transporte em associação com coloides pode ocorrer rapidamente por longas distâncias, tanto por escoamento superficial quanto subsuperficial.

Em concordância, estudos anteriores demonstraram que o fluxo preferencial e o transporte coloidal representam mecanismos importantes na transferência desse herbicida para corpos hídricos. A contribuição do transporte facilitado por colóide (partículas com diâmetro menor do que 0,24 μm) foi avaliada por de Jonge *et al.*⁵⁸ Os autores verificaram que o transporte total de glifosato foi na faixa de < 1 a 27% para o solo argilo-arenoso e de < 1 a 52% para o solo arenoso, dependendo do tratamento do solo. Concluíram ainda que o risco de lixiviação do glifosato a partir dos solos está limitado a condições de fluxo nos macroporos que ocorre logo após a sua aplicação.

Resultados obtidos por Gjettermann *et al.*⁵⁹ mostram que as condições estruturais podem ser muito importantes para o modo de transporte do glifosato, sendo que a maior parte do glifosato lixiviado (em média 68%) estava ligada a partículas menores que 20 nm. Kjaer *et al.*⁶⁰ observaram que o transporte facilitado por partículas menores que 0,24 μm foi responsável por 13-16% da lixiviação do glifosato, sendo que este foi transportado apenas verticalmente em solos com macroporos. O transporte coloidal de glifosato e AMPA em solos argilosos estruturados com macroporos também foi demonstrado por Borggaard⁶¹ em vários estudos lisimétricos e em ensaios de campo; o autor concluiu que a lixiviação é aumentada por fortes chuvas logo após a aplicação do glifosato.

Conforme Daouk *et al.*,⁶² a transferência do glifosato dos campos para a superfície adjacente ocorre principalmente por escoamento superficial, em estado dissolvido ou ligado a pequenos coloides, enquanto Lupi *et al.*⁶³ destacam que o transporte vertical de glifosato também pode estar associado às partículas coloidais.

De acordo com antecedentes compilados por Vereecken,⁶⁴ a adsorção de glifosato no solo envolve preferencialmente a fase mineral, com claro destaque para os óxidos de ferro. Desta forma, a associação com partículas coloidais favorece o transporte de glifosato através do solo, principalmente por fluxos preferenciais em condições de chuva intensa. Este transporte mobiliza glifosato até as camadas mais profundas do solo e, o que é mais preocupante, até a águas subterrânea.

Presença de glifosato em águas subterrâneas

Em contraposição a muitos trabalhos que descrevem a forte sorção de glifosato no solo e, em consequência, a sua baixa capacidade de lixiviação, existem vários estudos que relatam a presença de glifosato (e AMPA) em águas subterrâneas. Sanchis *et al.*,⁶⁵ por exemplo, avaliaram a presença de glifosato em 169 amostras

de águas subterrâneas (69 locais de amostragem) na região da Catalunha (Espanha), encontrando o herbicida em 41% das amostras, em concentração média de 200 ng L⁻¹, com valores máximos de 2,5 µg L⁻¹. Concentrações médias da ordem de 500 ng L⁻¹ também foram reportadas por Mortl *et al.*,⁶⁶ em trabalho envolvendo a análise de amostras de águas subterrâneas na Hungria.

Um amplo estudo referente a ocorrência ambiental de glifosato e AMPA nos Estados Unidos foi conduzido por Battaglin *et al.*⁶⁷ Amostras de diversas matrizes foram coletadas em 38 estados, entre 2001 e 2010, sendo 1.171 amostras de água subterrânea. Destas, 68 apresentaram resultados positivos para a presença de glifosato (valor máximo detectado 2,03 e média dos resultados < 0,02 µg L⁻¹) e 168 testaram positivamente para AMPA (valor máximo 4,88 e média dos resultados < 0,02 µg L⁻¹). De acordo com os autores, com fundamento nesses e nos demais resultados apresentados na pesquisa, o glifosato e o AMPA são compostos móveis, que ocorrem amplamente no ambiente e têm fontes agrícolas e urbanas. Também verificaram que não era comum o glifosato ser detectado sem AMPA, enquanto o AMPA foi detectado sem glifosato em 17,9% do total de amostras de todas as matrizes analisadas.

Amostras de águas subterrâneas de 5 localidades no Canadá foram analisadas por van Stempvoort *et al.*,⁶⁸ sendo que o glifosato e o AMPA foram detectados em 4 dos locais e em pouco mais de 10% do total de 281 amostras. Segundo os autores, os resultados sugerem que as águas subterrâneas ribeirinhas que contêm glifosato e AMPA podem ser comuns em algumas áreas ao longo dos córregos urbanos e, portanto, podem contribuir para a carga de pesticidas do córrego.

Osten e Dzul-Caamal⁶⁹ conduziram estudos referentes à presença de glifosato e AMPA em águas subterrâneas em localidades de agricultura intensiva (México), totalizando 29 amostras. O glifosato foi detectado em todas as comunidades agrícolas estudadas sendo que a detecção de glifosato nas amostras de águas subterrâneas apresentou variações que dependiam dos locais de amostragem. A maior concentração obtida foi de 1,41 µg L⁻¹, enquanto o nível mais baixo foi 0,44 µg L⁻¹.

Recentemente, glifosato foi detectado em amostras de águas subterrâneas em áreas agrícolas na China, em concentrações máximas da ordem de 2 µg L⁻¹.⁷⁰ Também foi relatada a presença de glifosato em águas subterrâneas de regiões vinícolas do nordeste da Itália, em muitos casos excedendo-se os limites máximos permitidos.⁷¹ A presença de glifosato e AMPA foi detectada em águas subterrâneas na Suécia, em razão do uso deste herbicida para combater a proliferação de ervas em ferrovias. Em alguns casos, a concentração de GLY excede o limite máximo permitido na União Europeia (0,1 µg L⁻¹).⁷²

No Brasil, a presença de glifosato foi detectada em todas as amostras de águas subterrâneas analisadas (52) na região da bacia hidrográfica do Rio Preto (unidade hidrográfica Alto Rio Jardim, Distrito Federal), com teores máximos da ordem de 1,6 µg L⁻¹.⁷³ No que concerne à legislação ambiental brasileira, são aceitáveis concentrações de até 65 µg L⁻¹ de glifosato em águas doces superficiais de classe I e II pela Resolução CONAMA 357/05,⁷⁴ enquanto que a Portaria do Ministério da Saúde No. 888 de 2021,⁷⁵ determina para águas utilizadas no abastecimento, o limite aceitável é de 500 µg L⁻¹ de glifosato e AMPA.

Finalmente, é relevante salientar que o rápido fluxo de água através de fissuras pode ser muito acentuado em alguns tipos de solo, o que favorece a infiltração e a contaminação de águas subterrâneas. Assim, de acordo com observações de Hartmann *et al.*,⁷⁶ o transporte de poluentes através de fluxos rápidos aumenta o risco de contaminação das reservas de águas subterrâneas, tornando subestimadas as previsões que negligenciam este tipo de transporte.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

De acordo com os antecedentes aqui comentados, o glifosato interage fortemente com constituintes inorgânicos do solo, particularmente óxidos e hidróxidos de ferro (hematita e goethita) e alumínio (gibbsita). Esses coloides podem sofrer dispersão nos solos e ser transportados por fluxos preferencias (macroporos), alcançando, em algumas circunstâncias e em alguns tipos de solo, as águas subterrâneas.

Em razão das águas subterrâneas serem uma importante fonte de abastecimento público, a presença de formas coloidais contendo glifosato se mostra relevante, com sérias implicações no contexto da saúde pública.

De maneira geral, observa-se a existência de consenso a respeito da necessidade de estudos mais aprofundados para estabelecer algum tipo de correlação entre a presença de glifosato e efeitos na saúde humana. Entretanto, revisões abrangentes da literatura fornecem fortes evidências do impacto do glifosato em peixes e mamíferos, destacando stress oxidativo, interferência endócrina, efeitos citotóxicos e genotóxicos e, inclusive, desenvolvimento de alguns tipos de câncer.⁷⁷

A presença de glifosato em amostras de sangue, urina e leite materno alerta para o seu efeito na saúde humana, sendo relativamente comum o relato de síndromes inflamatórias agudas e crônicas.⁷⁷ Dentro deste contexto, destaque deve ser dado a estudos realizados pela IARC (Agency for Research on Cancer), que classifica glifosato como “provável carcinogênico”.⁷⁸

Finalmente, é relevante reiterar que a fração coloidal é um potencial reservatório de poluentes no meio hídrico.⁷⁹ Entretanto, é importante considerar que o potencial tóxico dos poluentes adsorvidos na fração coloidal apresenta a possibilidade de ser bastante diferente daquele associado à fração verdadeiramente solúvel, o que revela mais uma importante frente de estudo na tentativa de elucidar a relevância das frações coloidais associadas ao solo.

REFERÊNCIAS

1. Souza, M. C. O.; Rocha, B. A.; Adeyemi, J. A.; Nadal, M.; Domingo, J. L.; Barbosa, F.; *Sci. Total Environ.* **2022**, *848*, 157774. [Crossref]
2. Ahmad, H. A.; Ahmad, S.; Cui, Q.; Wang, Z.; Wei, H.; Chen, X.; Ni, S.; Ismail, S.; Awad, H. M.; Tawfik, A.; *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2022**, *809*, 151926. [Crossref]
3. Starling, M. C. V. M.; Amorim, C. C.; Leão, M. M. D.; *J. Hazard. Mater.* **2019**, *372*, 17. [Crossref]
4. Ren, X.; Zeng, G.; Tang, L.; Wang, J.; Wan, J.; Liu, Y.; Yu, J.; Yi, H.; Ye, S.; Deng, R.; *Sci. Total Environ.* **2018**, *610-611*, 1154. [Crossref]
5. Akortia, E.; Okonkwo, J. O.; *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2022**, *19*, 2867. [Crossref]
6. Vecchiato, M.; Bonato, T.; Barbante, C.; Gambaro, A.; Piazza, R.; *Sci. Total Environ.* **2021**, *796*, 149003. [Crossref]
7. Mirsal, I. A.; *Soil Pollution*, 1st ed.; Springer: Berlin, 2004, cap. 8. [Crossref]
8. Wei, Q.; Song, F.; Lu, T.; Farooq, U.; Chen, W.; Zhang, Q.; Qi, Z.; *J. Mol. Liq.* **2023**, *369*, 120798. [Crossref]
9. Xing, Y.; Chen, X.; Chen, X.; Zhuang, J.; *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 35407. [Crossref]
10. Ghidin, A. A.; Melo, V. F.; Lima, V. C.; Lima, J. M. J. C.; *Rev. Bras. Cienc. Solo* **2006**, *30*, 293. [Crossref]
11. Kjer, J.; Ernsten, V.; Jacobsen, O. H.; Hansen, N.; de Jonge, L. W.; Olsen, P.; *Chemosphere* **2011**, *84*, 471. [Crossref]
12. Gjettermann, B.; Petersen, C. T.; Hansen, S.; Koch, C. B.; Styczen, M.; *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2011**, *75*, 434. [Crossref]
13. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA); *Trajatória da Agricultura Brasileira*, 2018. [Link] acessado em Abril 2024

14. Pignati, W. A.; Lima, F. A. N. S.; Lara, S. S.; Correa, M. L. M.; Barbosa, J. R.; Leão, L. H. C.; Pignati, M. G.; *Ciência e Saúde Coletiva* **2017**, *22*, 3281. [Crossref]
15. Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA); <https://www.gov.br/ibama/pt-br/assuntos/quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>, acessado em April 2024.
16. Benbrook, C. M.; *Environ. Sci. Eur.* **2016**, *28*, 3. [Crossref]
17. Dill, G. M.; Sammons, D.; Feng, P. C. C.; Kohn, F.; Kretzmer, K.; Mehrsheikh, A.; Bleeke, M.; Honegger, J. L.; Farmer, D.; Wright, D.; Hauptfear, E. A. Em *Glyphosate Resistance in Crops and Weeds: History, Development, and Management*; Nandula, V. K., ed.; Wiley: New Jersey, 2010, cap. 1. [Crossref]
18. Duke, S. O.; Powles, S. B.; *Pest Manage. Sci.* **2008**, *64*, 319. [Crossref]
19. Borggaard, O. K.; Gimsing, A. L.; *Pest Manage. Sci.* **2008**, *64*, 441. [Crossref]
20. Oliveira Júnior, R. S.; Regitano J. B. Em *Química e Mineralogia do Solo*; Melo, V. F.; Alleoni, L. R. F., eds.; SBSCS: Viçosa, 2019, cap. 15.
21. Mackay, D.; Shiu, W. Y.; Ma, K. C.; Lee, S. C.; *Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, 2006.
22. Sprankle, P.; Meggitt, W. F.; Penner, D.; *Weed Sci.* **1975**, *23*, 229. [Crossref]
23. Glass, R. L.; *J. Agric. Food Chem.* **1987**, *35*, 97. [Crossref]
24. Autio, S.; Siimes, K.; Laitinen, P.; Rämö, S.; Oinonen, S.; Eronen, L.; *Chemosphere* **2004**, *55*, 215. [Crossref]
25. Carretta, L.; Cardinali, A.; Onofri, A.; Masin, R.; Zanin, G.; *Int. J. Environ. Res.* **2021**, *15*, 1037. [Crossref]
26. Piccolo, A.; Celano, G.; Pietramellara, G.; *Sci. Total Environ.* **1992**, *123-124*, 77. [Crossref]
27. Roy, D. N.; Konar, S. K.; Banerjee, S.; Charles, D. A.; Thompsom, D. G.; Prasad, R.; *J. Agric. Food Chem.* **1989**, *37*, 437. [Crossref]
28. Goss, W. D.; *Weed Technol.* **1992**, *6*, 701. [Crossref]
29. Gustafson, D. I.; *Environ. Toxicol. Chem.* **1989**, *8*, 339. [Crossref]
30. Coupe, R. H.; Kalkhoff, S.; Capel, P. D.; Gregoire, C.; *Pest Manage. Sci.* **2012**, *68*, 16. [Crossref]
31. Lapworth, D. J.; Goody, D. C.; Harrison, I.; Kim, A.; Vane, C.; *Colloidal Phase Transport of Pesticides: A Review with Special Reference to Major UK Aquifers*, British Geological Survey, Groundwater Management Programme Internal Report IR/05/131, 2005. [Link] acessado em Abril 2024
32. Tang, N.; Siebers, N.; Leinweber, P.; Eckhardt, K.; Dultz, S.; Nischwitz, V.; Klumpp, E.; *Environ. Sci. Technol.* **2022**, *56*, 14133. [Crossref]
33. Cornell, R. M.; Schwertmann U.; *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2nd ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2003. [Crossref]
34. Qu, S.; Cwiertny, D. M.; *Environmental Sciences: Processes and Impacts* **2013**, *15*, 2038. [Crossref]
35. Gaigeot, M. P.; Sprik, M.; Sulpizi, M.; *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 124106. [Crossref]
36. Albuquerque, C. G.; Gavelaki, F.; Melo, V. F.; Motta, A. C. V.; Zarbin, A. J. G.; Ferreira, C. M.; *Rev. Bras. Cienc. Solo* **2022**, *46*, e0214106. [Crossref]
37. Jia, Y.; Zheng, Y.; Lin, J.; Zhang, G.; Ma, X.; Wang, X.; Wang, S.; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2019**, *103*, 64. [Crossref]
38. Stolze, L.; Zhang, D.; Guo, H.; Rolle, M.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **2019**, *248*, 274. [Crossref]
39. Luengo, C.; Brigante, M.; Antelo, J.; Avena, M.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *300*, 511. [Crossref]
40. Kubicki, J. D.; Paul, K. W.; Kabalan, L.; Zhu, Q.; Mroczek, M. K.; Aryanpour, M.; Strongin, D. R.; *Langmuir* **2012**, *28*, 14573. [Crossref]
41. Barja, B. C.; Afonso, M. S.; *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 585. [Crossref]
42. Gimsing, A. L.; Borggaard, O.; *Clays Clay Miner.* **2001**, *49*, 270. [Crossref]
43. Waiman, C. V.; Avena, M. J.; Regazzoni, A. E.; Zanini, G. P.; *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *394*, 485. [Crossref]
44. Arroyave, J. M.; Waiman, C. C.; Zanini, G. P.; Avena, M. J.; *Chemosphere* **2016**, *145*, 34. [Crossref]
45. Ramalho, B.; Dieckow, J.; Melo, V. F.; Brown, G. G.; Simon, P. L.; Ibarra, M. A.; Cunha, L.; Kille, P.; *Catena* **2022**, *213*, 106185. [Crossref]
46. da Cruz, L. H.; de Santana, H.; Zaia, C. T. B. V.; Zaia, D. A. M.; *Braz. Arch. Biol. Technol.* **2007**, *50*, 385. [Crossref]
47. Cheng, D.; Liu, X.; Zhao, S.; Cui, B.; Bai, J.; Li, Z.; *Sci. Total Environ.* **2017**, *578*, 649. [Crossref]
48. Lead, J. R.; Wilkinson, K. J.; *Environ. Chem.* **2006**, *3*, 159. [Crossref]
49. Allaire, S. E.; Roulier, S.; Cessna, A. J.; *J. Hydrol.* **2009**, *378*, 179. [Crossref]
50. Franklin, S. M.; Kravchenko, A. N.; Vargas, R.; Vasilas, B.; Fuhrmann, J. J.; Jin, Y.; *Soil Biol. Biochem.* **2021**, *161*, 108398. [Crossref]
51. Zhang, Y.; Zhang, M.; Niub, J.; Zheng, H.; *Eurasian Soil Sci.* **2016**, *49*, 661. [Crossref]
52. Deb, D.; Chakma, S.; *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2023**, *20*, 6955. [Crossref]
53. Persson, Y.; Shchukarev, A.; Öberg, L.; Tysklind, M.; *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2008**, *15*, 463. [Crossref]
54. Shehab, Z. N.; Jamil, N. R.; Aris, A. Z.; *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 20360. [Crossref]
55. Zhao, P.; Cui, L.; Zhao, W.; Tian, Y.; Li, M.; Wang, Y.; Chen, Z.; *Sci. Total Environ.* **2021**, *753*, 142064. [Crossref]
56. Zhang, Y.; Zhang, Z.; Ma, Z.; Chen, J.; Akbar, J.; Zhang, S.; Che, C.; Zhang, M.; Cerdà, A.; *Can. J. Soil Sci.* **2018**, *98*, 604. [Crossref]
57. Zhang, W.; Tang, X. Y.; Xian, Q. S.; Weisbrod, N.; Yang, J. E.; Wang, H. L.; *J. Hydrol.* **2016**, *542*, 101. [Crossref]
58. Jonge, H.; Jonge, L. W.; Jacobsen, O. H.; *Pest Manage. Sci.* **2000**, *56*, 909. [Crossref]
59. Gjettermann, B.; Petersen, C. T.; Koch, C. B.; Spliid, N. H.; Gron, C.; Baun, D. L.; Styczen, M.; *J. Environ. Qual.* **2009**, *38*, 2382. [Crossref]
60. Kjaer, J.; Ernsten, V.; Jacobsen, O. H.; Hansen, N.; De Jonge, L. W.; Olsen, P.; *Chemosphere* **2011**, *84*, 471. [Crossref]
61. Borggaard, O. K.; *Trends in Soil and Plant Sciences Journal* **2011**, *2*, 16. [Link] acessado em April 2024
62. Daouk, S.; Alencastro, L. F.; Pfeifer, H. R.; *J. Environ. Sci. Health, Part B* **2013**, *48*, 725. [Crossref]
63. Lupi, L.; Miglioranza, K. S. B.; Aparicio, V. C.; Marino, D.; Bedmar, F.; Wunderlin, D. A.; *Sci. Total Environ.* **2015**, *536*, 687. [Crossref]
64. Vereecken, H.; *Pest Manage. Sci.* **2005**, *61*, 1139. [Crossref]
65. Sanchis, J.; Kantiani, L.; Llorca, M.; Rubio, F.; Ginebreda, A.; Fraile, J.; Garrido, T.; Farré, M.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2012**, *402*, 2385. [Crossref]
66. Mortl, M.; Németh, G.; Juracsek, J.; Darvas, B.; Kamp, L.; Rubio, F.; Székács, A.; *Microchem. J.* **2013**, *107*, 143. [Crossref]
67. Battaglin, W. A.; Meyer, M. T.; Kuivila, K. M.; Dietze, J. E.; *J. Am. Water Resour. Assoc.* **2014**, *50*, 275. [Crossref]
68. van Stempvoort, D. R.; Roy, J. W.; Bronw, S. J.; Bickerton, G.; *Chemosphere* **2014**, *95*, 455. [Crossref]
69. Osten, J. R.; Dzul-Caamal, R.; *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2017**, *14*, 595. [Crossref]
70. Geng, Y.; Jiang, L.; Zhang, D.; Liu, B.; Zhang, J.; Cheng, H.; Wang, L.; Peng, Y.; Wang, Y.; Zhao, Y.; Xu, Y.; Liu, Xi.; *Sci. Total Environ.* **2021**, *769*, 144396. [Crossref]
71. Suci, N.; Russo, E.; Calliera, M.; Luciani, G. P.; Trevisan, M.; Capri, E.; *Sci. Total Environ.* **2023**, *866*, 161171. [Crossref]
72. Cederlund, H.; *Sci. Total Environ.* **2022**, *811*, 152361. [Crossref]
73. Pires, N. L.; de Araújo, E. P.; Oliveira-Filho, E. C.; Caldas, E. D.; *Sci. Total Environ.* **2023**, *875*, 162499. [Crossref]

74. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA); Resolução No. 357, de 17 de março de 2005, *Dispõe sobre a Classificação dos Corpos de Água e Diretrizes Ambientais para o seu Enquadramento, bem como Estabelece as Condições e Padrões de Lançamento de Efluentes, e dá Outras Providências*; Diário Oficial da União (DOU), Brasília, Brasil, 2005. [Link] acessado em Abril 2024
75. Ministério da Saúde; Portaria GM/MS No. 888, de 4 de maio de 2021, *Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS No. 5, de 28 de setembro de 2017, para Dispor sobre os Procedimentos de Controle e de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade*; Diário Oficial da União (DOU), Brasília, Brasil, 2021. [Link] acessado em Abril 2024
76. Hartmann, A.; Jasechko, S.; Gleeson, T.; Wada, Y.; Andreo, B.; Barberá, J. A.; Brielmann, H.; Bouchaou, L.; Charlier, J.; Darling, W. G.; Filippini, M.; Garvelmann, J.; Goldscheider, N.; Kralik, M.; Kunstmann, H.; Ladouche, B.; Lange, J.; Lucianetti, G.; Martín, J. F.; Mudarra, M.; Sánchez, D.; Stumpp, C.; Zagana, E.; Wagener, T.; *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2021**, *118*, 1. [Crossref]
77. Peillex, C.; Pelletier, M.; *J. Immunotoxicol.* **2020**, *17*, 163. [Crossref]
78. International Agency for Research on Cancer (IARC); *Monograph on Glyphosate*, 2015. [Link] acessado em Abril 2024
79. Duan, Y. P.; Meng, X. Z.; Wen, Z. H.; Ke, R. H.; Chen, L.; *Sci. Total Environ.* **2013**, *447*, 267. [Crossref]