



Ministério da Educação – Brasil
Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri – UFVJM
Minas Gerais – Brasil
Revista Vozes dos Vales: Publicações Acadêmicas
ISSN: 2238-6424
QUALIS/CAPES – LATINDEX
Nº. 22 – Ano XI – 10/2022
<http://www.ufvjm.edu.br/vozes>

Desenvolvimento e validação de metodologia analítica para determinação do glifosato em amostras ambientais por Cromatografia Líquida De Alta Eficiência (HPLC)

MSc. Amanda Oliveira Mourão
MSc. Mayra Soares Santos
Dr. Elton Santos Franco
Dr^a. Márcia Cristina da Silva Faria
Dr^a Mariandry del Valle Rodriguez Rodriguez
Dr. Jairo Lisboa Rodrigues

Resumo: O crescimento da população mundial e consequentemente da demanda por alimentos e insumos agrícolas, desafia a agricultura a aumentar a produtividade e qualidade das safras, fazendo o uso de pesticidas no combate de pragas que geram a perda das lavouras. Os herbicidas são uma classe de pesticidas amplamente utilizados na agricultura no combate de ervas daninhas e são potencialmente tóxicos ao meio ambiente e a saúde humana. O glifosato é o herbicida mais comercializado mundialmente, por ser um composto de amplo espectro pós-emergência e não seletivo para o controle de plantas indesejáveis. Em decorrência do uso extensivo desse herbicida e da sua toxicidade, o presente estudo tem como objetivo otimizar e validar um método de determinação do glifosato em água com derivatização pré-coluna com o reagente cloroformiato de 9-fluorenilmetil com análise por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção por fluorescência. A validação do método apresentou resultados satisfatórios, com coeficiente de correlação de 0,9995, limite de detecção de 0,0324 $\mu\text{g L}^{-1}$ e limite de quantificação de 0,0324 $\mu\text{g L}^{-1}$, coeficientes de variação para a repetibilidade e

precisão intermediária inferiores a 6,41% e 9,22%, respectivamente, e os níveis de recuperação entre 96,83% e 103,73%.

Palavras-chave: herbicida, validação analítica, cromatografia líquida.

Introdução

A agricultura ampliou e modernizou as suas atividades ao longo dos anos para atender à crescente demanda por alimentos e insumos agrícolas, devido ao constante crescimento populacional. Esses fatores motivam o uso de pesticidas nas lavouras para o combate de pragas e consequentemente o melhoramento genético das culturas, para que se tornem resistentes a esses compostos. Os pesticidas aumentam a produtividade e qualidade das safras e maximizam o retorno econômico (IMFELD; VUILLEUMIER, 2012).

Os herbicidas são uma classe de pesticidas amplamente utilizados na agricultura no combate de ervas daninhas. O glifosato é o herbicida mais comercializado mundialmente e tem como seu principal metabólito o ácido aminometilfosfônico (AMPA). Este herbicida é um composto organofosforado de amplo espectro pós-emergência e não seletivo para o controle das plantas indesejáveis. Seu mecanismo de ação consiste na inibição de enzimas que interferem na síntese de aminoácidos e consequentemente no crescimento das plantas que o absorvem. (GEERDINK, 2020; ZHANG *et al.*, 2020).

A sua ampla utilização resulta na contaminação do solo e da água, por derramamento, escoamento superficial ou lixiviação, causando efeitos adversos à saúde humana e aos organismos expostos no meio ambiente, o que levou os órgãos competentes a desenvolverem regulamentações definindo as quantidades máximas de resíduos desse agrotóxico na água, solo, ar e alimentos. Em decorrência do uso extensivo desse herbicida, das regulamentações restritivas e preocupação com a contaminação ambiental é essencial o desenvolvimento de métodos analíticos para a sua quantificação no meio ambiente (RAVIER, 2019; ZHANG *et al.*, 2020).

Métodos cromatográficos para a análise do glifosato, de acordo com a literatura, incluem cromatografia de íons (IC) (SATO *et al.*, 2001), cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS) (MOTOJYUKU *et al.*, 2008), cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas tandem (GC-MS/MS)

(ROYER *et al.*, 2000), cromatografia gasosa com detecção fotométrica de chama (GC-FDP) (KATAOKA *et al.*, 1996), cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas (HPLC-MS) (BOTERO-COY *et al.*, 2013; LIAO *et al.*, 2018), cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massas tandem (HPLC-MS/MS) (MAREK; KOSKINEN, 2014), cromatografia líquida com detecção ultravioleta (HPLC-UV) (HANKE; SINGER; HOLLENDER, 2008; KHROLENKO; WIECZOREK, 2005) e cromatografia líquida com detector de fluorescência (HPLC-FLD) (DRUART *et al.*, 2011; WANG *et al.*, 2016).

A cromatografia líquida é a técnica mais empregada para análise desse herbicida, em razão ao seu caráter iônico e a sua baixa volatilidade. Porém, para detecção com ultravioleta ou por fluorescência é necessário que ocorra o processo de derivatização, devido à falta de grupos cromóforos ou fluoróforos em sua estrutura, respectivamente. Os agentes de derivatização mais utilizados são o cloroformiato de 9-fluorenilmetil (FMOC-Cl), 4-cloro-7-nitrobenzofurazan (NBD-Cl), 2,2-diidroxi-hidrindeno-1,3-diona (ninidrina), 1-fluoro-2,4-dinitrobenzeno (DNP), o-ftalaldeído-mercaptoetanol (OPA-MERC) e cloreto de *p*-toluenossulfonila (TsCl). A derivatização pré-coluna com FMOC-Cl é comumente utilizada, pois ele reage com a amina secundária do glifosato, produzindo derivados estáveis e altamente fluorescentes (QIAN *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2016).

Baseado nesses aspectos, este trabalho objetiva o desenvolvimento e a validação de um método rápido, de baixo custo e eficaz para a determinação do glifosato em amostras de água, realizando a derivatização pré-coluna com FMOC-Cl com análise por HPLC-FLD.

Metodologia

Reagentes, Soluções e Equipamentos

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico. Padrão de glifosato Pestanal® (pureza $\geq 98\%$) foi obtido da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA). Solução estoque do padrão de glifosato na concentração de 50 mg L^{-1} foi preparada em água ultrapura (resistividade $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida pelo sistema Barnstead Nanopure (Thermo Scientific, Waltham, MA, EUA). As soluções de trabalho foram preparadas por diluição da solução estoque do padrão de glifosato. Solução estoque do agente

de derivatização cloroformiato de 9-fluorenilmetil (pureza $\geq 98\%$) na concentração de 10 g L^{-1} foi preparada em acetonitrila (para HPLC, grau gradiente, pureza $\geq 99,9\%$) ambos obtidos da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA). As soluções de glifosato e FMOC-Cl foram estocadas a 4°C .

Tampão borato foi preparado com tetraborato de sódio decahidratado (BioXtra, pureza $\geq 99,5\%$) obtido da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA) à pH 9, que foi ajustado hidróxido de sódio $0,1 \text{ M}$ (Synth, São Paulo, Brasil). Tampão fosfato $0,05 \text{ M}$, pH 5,5, utilizado na fase móvel foi preparado com fosfato de potássio monobásico (pureza $\geq 99,5\%$) obtido da Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EUA) e o pH foi ajustado com hidróxido de potássio 6 M (Dinâmica Química, São Paulo, Brasil).

Derivatização do Glifosato com FMOC-Cl

O método de derivatização do glifosato proposto neste trabalho foi baseado no método de Le Bot *et al.* (2002), com modificações. $2,5 \text{ mL}$ do padrão de glifosato foram transferidos para um tubo de polipropileno de 15 mL , seguido da adição de $500 \mu\text{L}$ do tampão borato $0,05 \text{ M}$ (pH 9) e $500 \mu\text{L}$ do FMOC-Cl $0,5 \text{ g L}^{-1}$. A mistura foi homogeneizada no vortex por 1 min e mantida em repouso por 60 min à temperatura ambiente. Posteriormente, a mistura foi filtrada em um vial com filtro de seringa de membrana de celulose regenerada de $0,45 \mu\text{m}$ e analisada imediatamente por HPLC-FLD.

Estudo da Reação de Derivatização

A otimização das condições de derivatização do glifosato foi realizada para se determinar a concentração de FMOC-Cl, a concentração de tampão borato e o tempo de reação que resultaram em uma maior área do pico do glifosato no cromatograma gerado.

O estudo de todos os parâmetros foi feito com o padrão de glifosato a $50 \mu\text{g L}^{-1}$. As concentrações do reagente de derivatização FMOC-Cl variaram em 0,25, 0,5, 1 e $1,5 \text{ g L}^{-1}$, mantendo o tempo de derivatização de 30 min e tampão borato 0,05 M. As concentrações de tampão borato avaliadas na reação foram de 0,04, 0,05 e 0,06 M, com o tempo de reação de 30 min e 1 g L^{-1} de FMOC-Cl. E o tempo em que a mistura foi mantida em repouso variou em 5, 15, 30, 45, 60 e 80 min, mantendo a concentração de tampão borato e FMOC-Cl em 0,05 M e 1 g L^{-1} , respectivamente.

Validação Analítica

O método analítico proposto neste trabalho foi validado de acordo com as diretrizes da ANVISA (2017) e do INMETRO (2020). Os parâmetros validados foram seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação.

A seletividade do método foi avaliada pela comparação dos cromatogramas obtidos pela análise da matriz isenta do padrão do glifosato com a matriz contendo o analito de interesse na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$. A linearidade foi verificada através curva de calibração, preparada com a solução padrão de glifosato nas concentrações de 1, 2,5, 5, 12,5, 25 e $50 \mu\text{g L}^{-1}$, em triplicata. O estudo da precisão foi realizado por meio da repetibilidade e precisão intermediária (realizada em dois dias consecutivos), expressa como desvio padrão relativo, para as concentrações de 1, 2,5 e $12,5 \mu\text{g L}^{-1}$, com cada solução preparada em triplicata. A exatidão foi avaliada através de ensaios de recuperação, fortificando-se amostras com quantidades conhecidas do analito, nas concentrações de 12,5, 25 e $50 \mu\text{g L}^{-1}$, com determinações em triplicata. O limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) foram determinados com base na relação de 3 e 10 vezes o desvio padrão do menor nível da curva de calibração, respectivamente.

Condições Cromatográficas

As análises cromatográficas foram realizadas por um sistema HPLC Flexar PerkinElmer (Waltham, MA, EUA), equipado com uma bomba quaternária, amostrador automático e um detector de fluorescência. O controle do sistema, aquisição e processamento de dados foram realizados pelo software Chromera. A separação foi realizada utilizando uma coluna de fase reversa C18 HyperSelect ODS PerkinElmer (150 mm x 4,6 mm, 5 µm i.d.). A fase móvel foi composta por tampão fosfato 0,05 M (pH 5,5): acetonitrila (60:40), com modo de eluição isocrático. A temperatura do forno da coluna foi ajustada para 25°C e o volume de injeção foi de 20 µL. O tempo total da corrida foi de 15 min com a taxa de fluxo de 0,8 mL min⁻¹. O comprimento de onda utilizado para detecção do glifosato foi de $\lambda_{ex} = 265$ nm e $\lambda_{em} = 315$ nm.

Resultados e Discussão

Otimização e Reação de Derivatização

Efeito da Concentração do FMOC-Cl

A razão molar entre o analito e o reagente de derivatização afeta a formação do produto derivatizado. Para que a reação ocorra de forma efetiva, um excesso de FMOC-Cl deve ser adicionado à amostra, pois o agente de derivatização não reage somente com os analitos, mas com outras aminas, aminoácidos e água, presentes na amostra, formando subprodutos, como o FMOC-OH, que não interferem na determinação do glifosato (NEDELKOSKA; LOW, 2004; WANG *et al.*, 2016).

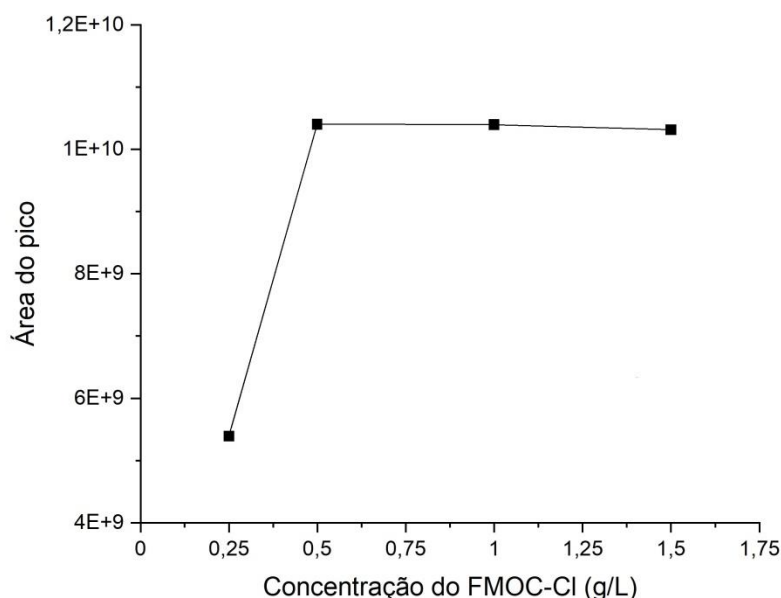


Figura 1 – Efeitos da concentração do FMOC-Cl (0,25, 0,5, 1 e 1,5 g L⁻¹) na área do pico cromatográfico com o padrão de glifosato a 50 µg L⁻¹, tampão borato 0,05 M e tempo de reação de 30 min

Dessa forma, a influência da concentração do FMOC-Cl na reação de derivatização foi estudada. As concentrações do reagente de derivatização variaram em 0,25, 0,5, 1 e 1,5 g L⁻¹. A Figura 1 mostra a resposta para o glifosato avaliada pela área do pico cromatográfico para os diferentes níveis do FMOC-Cl. Observou-se uma menor resposta do glifosato para a concentração de 0,25 g L⁻¹, enquanto que para as demais concentrações, não houve mudanças significativas na área do pico do analito. Portanto, a fim de se obter uma melhor resposta analítica e reduzir o excesso de agente de derivatização, a concentração de 0,5 g L⁻¹ foi definida para os demais experimentos.

Efeito da Concentração do Tampão Borato

A concentração adequada do tampão borato na reação de derivatização é necessária para manter a ação do tampão e tornar o meio básico estável para que a reação ocorra de forma eficaz (WANG *et al.*, 2016).

Assim, foi verificado se a concentração do tampão borato interfere diretamente na reação de derivatização. As concentrações avaliadas foram de 0,04, 0,05 e 0,06 M e os resultados obtidos foram apresentados na Figura 2. Observou-se que na concentração de 0,04 M a reação de derivatização não ocorreu de forma efetiva.

Contudo, a resposta para o glifosato aumentou para as concentrações do tampão em 0,05 e 0,06 M, não havendo diferenças significativas entre as duas áreas. O aumento da concentração do tampão na reação promove a reatividade do grupo amina, que perde o hidrogênio e se liga ao grupo carboxila do FMOC-Cl, em meio básico, favorecendo o processo de derivatização (VOLLHARDT *et al.*, 2013). Dessa forma, a concentração do tampão borato a 0,05 M foi selecionada para os testes posteriores.

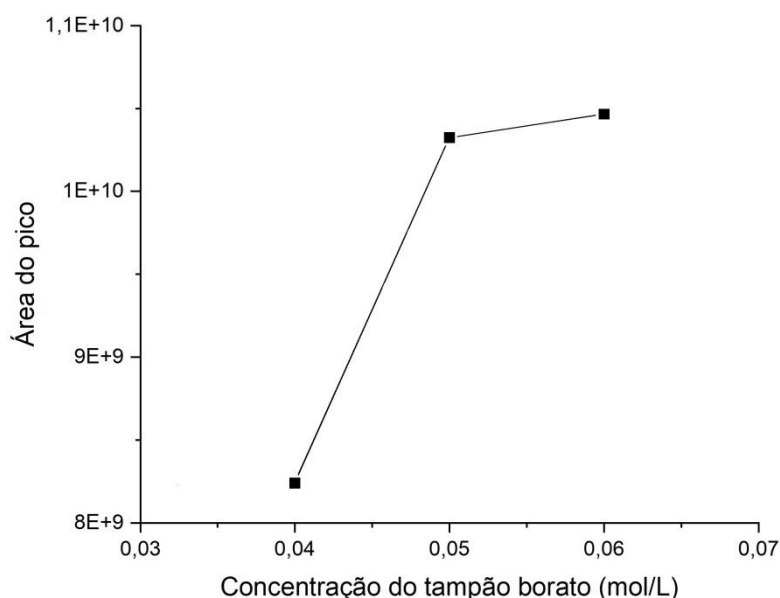


Figura 2 – Efeitos da concentração do tampão borato (0,04, 0,05 e 0,06 M) na área do pico cromatográfico com o padrão de glifosato a $50 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de FMOC-Cl e tempo de reação de 30 min

Efeito do Tempo de Derivatização

O tempo em que a reação de derivatização ocorre é um fator importante para assegurar que os analitos sejam completamente convertidos em formas derivatizadas e passíveis de detecção. Desse modo, o tempo de equilíbrio necessário para a reação de derivatização variou em 5, 15, 30, 45, 60 e 80 min. A Figura 3 mostra os tempos de derivatização avaliados e as respectivas áreas dos picos cromatográficos do glifosato.

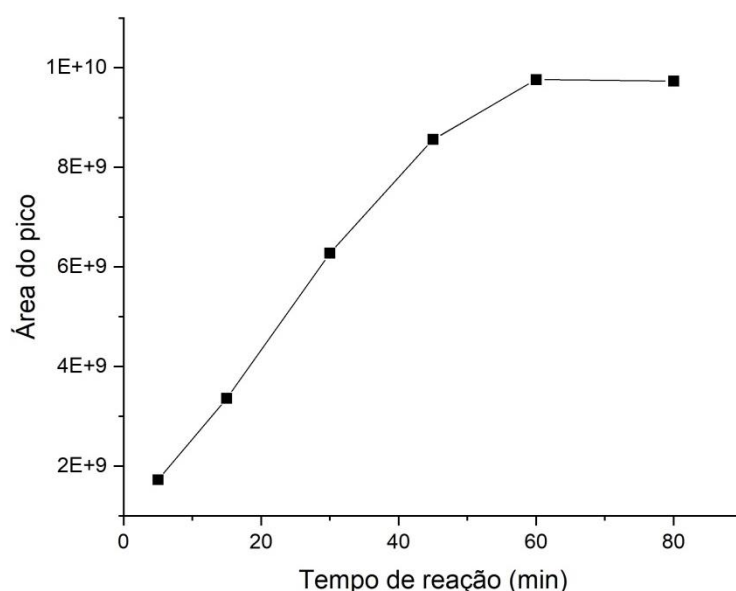


Figura 3 – Efeitos do tempo de derivatização (5, 15, 30, 45, 60 e 80 min) na área do pico cromatográfico com o padrão de glifosato a $50 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,5 \text{ g L}^{-1}$ de FMOCl e tampão borato $0,05 \text{ M}$

Os resultados mostram que a área do pico do glifosato aumentou gradativamente com o aumento do tempo de reação. Entretanto, os tempos de 60 e 80 min não apresentaram diferenças significativas na resposta para o glifosato. Portanto, para se obter um melhor rendimento da reação de derivatização e uma maior produtividade nas análises, foi definido o tempo de reação de 60 min para os demais testes.

Validação Analítica

Seletividade

A seletividade do método foi avaliada através da comparação dos cromatogramas referentes à matriz isenta do analito (FIG. 4), contendo apenas FMOCl e tampão borato, com a matriz fortificada com o padrão de glifosato (FIG. 5), analisada após a reação de derivatização. A análise de ambos os cromatogramas evidencia que o método proposto é seletivo, pois nenhum outro pico foi observado no tempo de retenção do glifosato, em 2,3 min, indicando que a amostra não possui componentes que interferem no desempenho da medição.

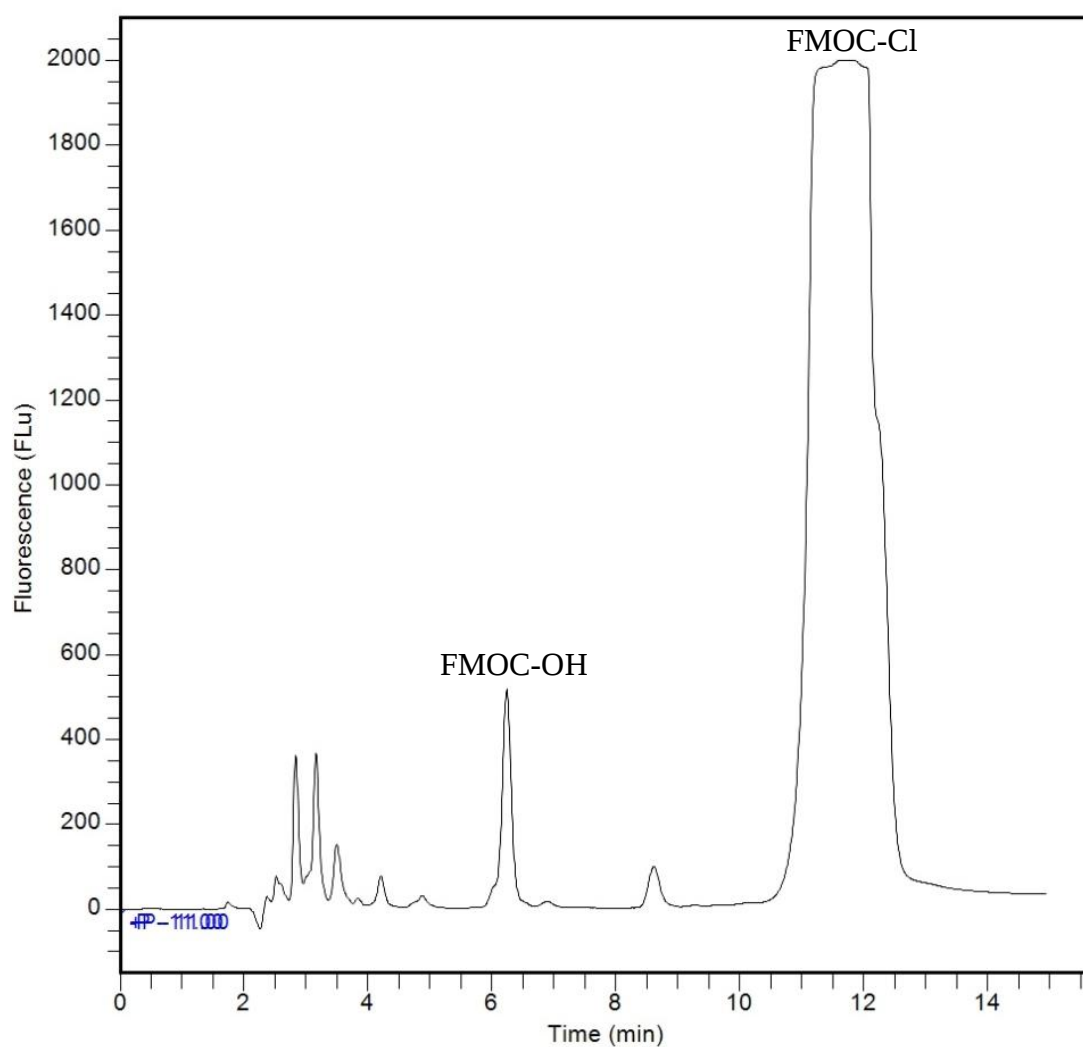


Figura 4 – Cromatograma referente à matriz isenta do analito, contendo Fmoc-Cl e tampão borato, com análise por HPLC-FLD

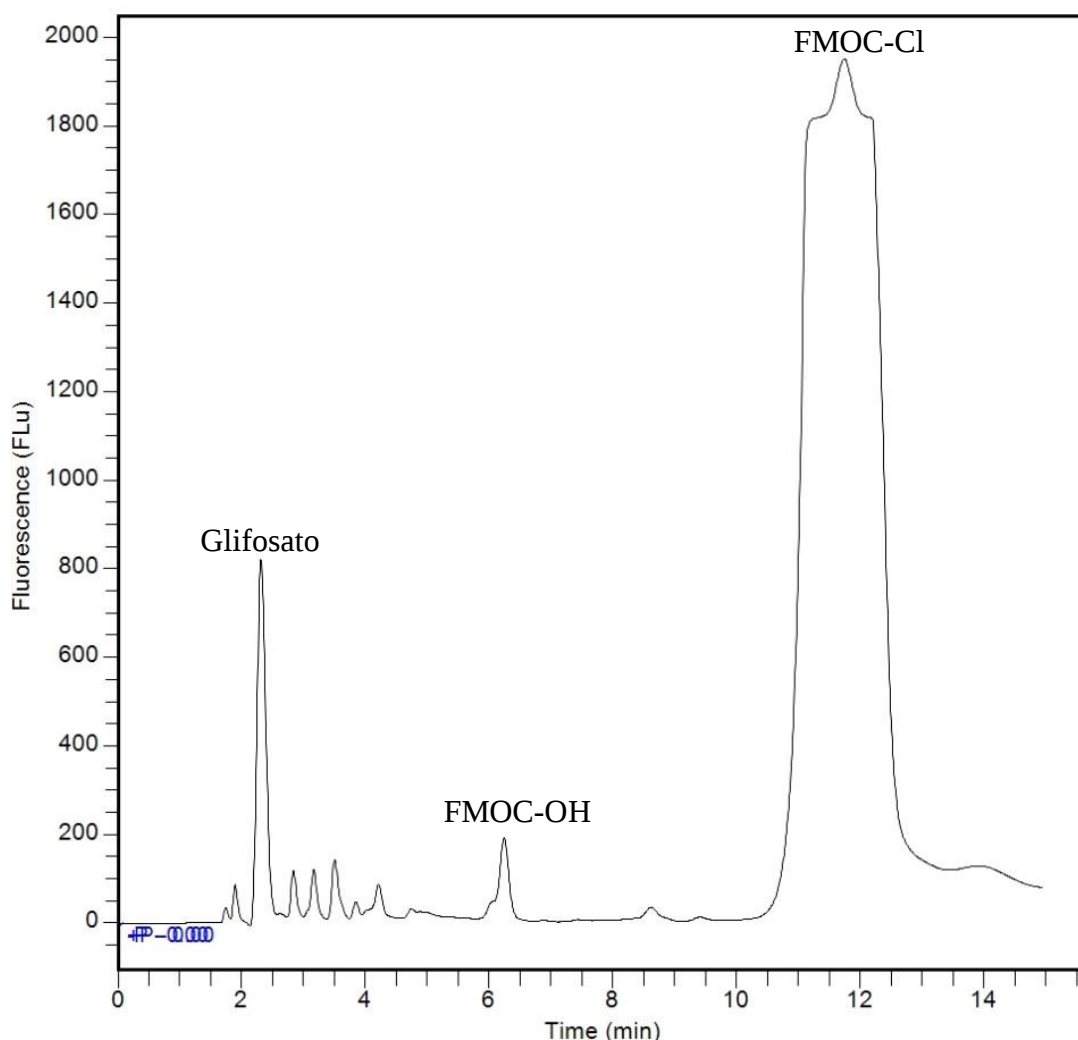


Figura 5 – Cromatograma obtido a partir da determinação do padrão de glifosato derivatizado na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ por HPLC-FLD

Linearidade

Foi construída a curva de calibração para o glifosato no intervalo de $1\text{-}50 \mu\text{g L}^{-1}$ (FIG. 6) e os parâmetros referentes à curva foram apresentados na Tabela 1.

A curva analítica para o padrão de glifosato apresentou uma relação linear entre os resultados, que foi reafirmada através da determinação do coeficiente de correlação, que apresentou um valor satisfatório, maior que o valor mínimo exigido pela ANVISA (2017). Dessa forma, o método analítico apresentou linearidade na faixa de trabalho estudada, pois o valor do coeficiente de correlação foi superior a 0,99.

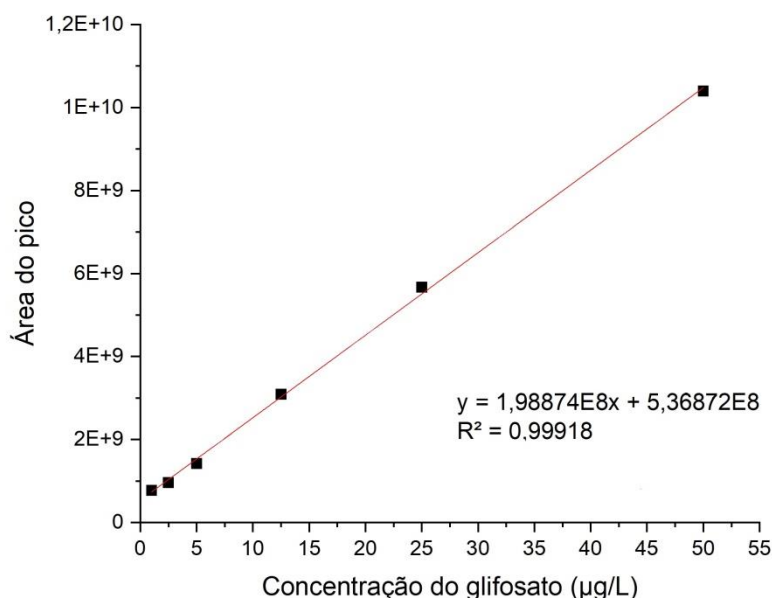


Figura 6 – Curva de calibração do glifosato

Tabela 1 – Parâmetros da equação de regressão do método de HPLC-FLD proposto para determinação do glifosato

Parâmetros	Valores
Coeficiente de determinação (r^2)	0,99918
Coeficiente de correlação (r)	0,99959
Coeficiente angular (a)	1,98874E8
Coeficiente linear (b)	5,36872E8
Faixa de concentração (µg/L)	1-50

Precisão

Foi avaliada a repetibilidade e a precisão intermediária, expressas como coeficiente de variação, para as concentrações de 1, 2,5 e 12,5 µg L⁻¹ e os resultados obtidos foram apresentados na Tabela 2.

Os coeficientes de variação calculados para os ensaios de precisão foram inferiores a 6,41% e 9,22%, para a repetibilidade e precisão intermediária, respectivamente. Visto que os valores obtidos são menores que 15%, que é o limite recomendado pelo INMETRO (2020), conclui-se que o método proposto é preciso para a determinação do glifosato.

Tabela 2 – Resultados do ensaio de precisão para o glifosato

Concentração (µg/L)	Coeficiente de Variação (%)
---------------------	-----------------------------

	Repetibilidade	Precisão Intermediária
1	0,7887	1,8194
2,5	0,2501	1,0006
12,5	6,4184	9,2210

Exatidão

A exatidão foi avaliada por testes de recuperação para as concentrações de 12,5, 25 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados obtidos da concentração média e da recuperação do analito foram apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados do estudo de recuperação do glifosato		
Concentração adicionada ($\mu\text{g/L}$)	Concentração medida (média $\pm$ DP) ($\mu\text{g/L}$)	Recuperação (%)
12,5	12,10 $\pm$ 0,776	96,83
25	25,93 $\pm$ 0,284	103,73
50	49,34 $\pm$ 0,242	98,70

DP: desvio padrão.

A exatidão do método foi evidenciada através das porcentagens de recuperação obtidas, que apresentaram valores satisfatórios, variando de 96,83% a 103,73%, dentro do intervalo de 80 a 110% preconizado pelo INMETRO (2020).

Limite de Detecção e Limite de Quantificação

A estimativa do limite de detecção e do limite de quantificação foi feita a partir da curva analítica, visto que esse método fornece melhores resultados ao nível de traço. Para o cálculo de ambos os parâmetros foi utilizado o desvio padrão do menor nível da curva de calibração, correspondente a concentração de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$, visto que o branco não gerou sinal.

Os resultados obtidos para o limite de detecção e o limite de quantificação foram de 0,0324 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,1082 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, indicando que o método analítico apresenta alto nível de confiabilidade na detecção e quantificação de baixas concentrações de glifosato.

Conclusão

Nesse estudo, foi realizada a otimização e validação de um método analítico rápido e eficaz para a quantificação do glifosato em água, utilizando derivatização pré-coluna com FMOC-Cl e análise por HPLC-FLD.

O método de derivatização proposto apresentou sensibilidade adequada, com limite de detecção e quantificação de $0,0324 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,1082 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, abaixo dos limites máximos estabelecidos pelos órgãos regulamentadores nacionais e internacionais, para águas destinadas ao consumo humano, permitindo a quantificação de concentrações muito baixas desse analito em água. A linearidade do método na faixa de trabalho estudada foi alcançada, com um coeficiente de correlação de 0,9995. Os coeficientes de variação para a repetibilidade e precisão intermediária foram inferiores a 6,41% e 9,22%, respectivamente, e os níveis de recuperação variaram de 96,83% a 103,73%, o que indica a precisão e exatidão do método.

Referências

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC nº 166. Dispõem sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. Anvisa, 24 jul. 2017. Disponível em: <http://redsang.ial.sp.gov.br/site/docs_leis/vm/vm1.pdf>. Acesso em 2 maio de 2022.

BOTERO-COY, Ana Maria; ÍBÁÑEZ, Maria; SANCHÓ, Juan Vicente; HERNÁNDEZ, Félix. Improvements in the analytical methodology for the residue determination of the herbicide glyphosate in soils by liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Journal of Chromatography*. 2013. 1292, p. 132-141.

DRUART, Coline; DELHOMME, Olivier; VAUFLEURY, Annette; NTCHO, Evodie; MILLET, Maurice. Optimization of extraction procedure and chromatographic separation of glyphosate, glufosinate and aminomethylphosphonic acid in soil. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2011. 399, p. 1725-1732.

GEERDINK, R. B.; HASSING, M.; AYARZA, Nerea; BRUGGINK, Cees; WIELHEESEN, M.; CLAASSEN, Jari; EPAMA, O.J. Analysis of glyphosate, AMPA, Glufosinate and MPPA with ION chromatography tandem mass spectrometry using A membrane suppressor in the ammonium form application to surface water of low to moderate salinity. *Analytica Chimica Acta*. 2020. 1133, p. 66-76.

HANKE, Irene; SINGER, Heinz; HOLLENDER, Juliane. Ultratrace-level determination of glyphosate, aminomethyl-phosphonic acid and glufosinate in natural waters by solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry: performance tuning of derivatization, enrichment and detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2008. 391, p. 2265-2276.

IMFELD, Gwenaël; VIULLEUMIER, Stéphane. Measuring the effects of pesticides on bacterial communities in soil: A critical review. *European Journal of Soil Biology*. 2012. 49, p. 22-30.

INMETRO - INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos: Documento de caráter orientativo (DOQ-CGCRE-008). Revisão nº 09. Junho de 2020. 30p.

KATAOKA, Hiroyuki; RYU, Sunhi; SAKIYAMA, Norihisa; MAKITA, Masami. Simple and rapid determination of the herbicides glyphosate and glufosinate in river water, soil and carrot samples by gas chromatography with flame photometric detection. *Journal of Chromatography A*. 1996. 726, p. 253-258.

KHROLENKO, Maxim V.; WIECZOREK, Piotr P. Determination of glyphosate and its metabolite aminomethylphosphonic acid in fruit juices using supported-liquid membrane preconcentration method with high-performance liquid chromatography and UV detection after derivatization with p -toluenesulphonyl chloride. *Journal of Chromatography A*. 2005. 1093, p. 111-117.

LE BOT, Barbara; COLLIAUX K.; PELLE, D.; BRIENS, Cedric. Optimization and performance evaluation of the analysis of glyphosate and AMPA in water by HPLC with fluorescence detection. *Chromatographia*. 2002. 56(3), p. 161-164.

LIAO, Yang; BERTHION, Jean-Marie; COLET, Isabelle; MERLO, Mathilde; NOUGADERE, Alexandre; HU, Renwei. Validation and application of analytical method for glyphosate and glufosinate in foods by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2018. 1549, p. 31-38.

MAREK, Leetta J.; KOSKINEN, William C. Simplified analysis of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water, vegetation and soil by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Pest Management Science*. 2014. 70(7), p. 1158-1164.

MOTOJYUKU, Megume; SAITO, Takeshi; AKIEDA, Kazuki; OTSUKA, Hiroyuki; YAMAMOTO, Isotoshi; INOKUCHI, Sadaki. Determination of glyphosate, glyphosate metabolites, and glufosinate in human serum by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*. 2008. 875(2), p. 509-514.

NEDELKOSKA, T. V.; LOW, G. K-C. High-performance liquid chromatographic determination of glyphosate in water and plant material after pre-column derivatization with 9-fluorenylmethyl chloroformate. *Analytica Chimica Acta*. 2004. 511, p. 145-153.

QIAN, Kun; TANG, Tao; SHI, Tianyu; WANG, Fang; LI, Jianqiang; CAO, Yongsong. Residue determination of glyphosate in environmental water samples with high-performance liquid chromatography and UV detection after derivatization with 4-chloro-3,5-dinitrobenzotrifluoride. *Analytica Chimica Acta*. 2009. 635(2), p. 222-226.

RAVIER, Sylvain; DÉSSERT, Marine; GILLE, Grégory; ARMENGAUD, Alexandre; WORTHAM, Henri; QUIVET, Etienne. Monitoring of glyphosate, glufosinate-

ammonium, and (aminomethyl)phosphonic acid in ambiente air of Provence-Alpes-Côte-d'Azur Region, France. *Atmospheric Environment*. 2019. 204, p. 102-109.

ROYER, A.; BEGUIN, S.; TABET, Jean-Claude; HULOT, S. S.; REDING, M. A.; COMMUNAL, P. Y. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid residues in water by gas chromatography with tandem mass spectrometry after exchange ion resin purification and derivatization, Application on vegetable matrixes. *Analytical Chemistry*. 2000. 74(16), p. 3826-3832.

SATO, Kiyohito; JIN, Ji-Ye; TAKEUCHI, Toyohide; MIWA, Tomoo. Integrated pulsed amperometric detection of glufosinato, bialaphos and glyphosate at gold electrodes in anion-exchange chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2001. 919, p. 313-320.

VOLLHARDT, Peter; SCHORE, Neil. *Química Orgânica: Estrutura e Função*. 6. ed. Porto Alegre: Bookman Editora, 2013.

WANG, Shu; BAOMIN, Liu; YUAN, Dongxing; MA, Jian. A simple method for the determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in seawater matrix with high performance liquid chromatography and fluorescence detection. *Talanta*. 2016. 161, p. 700-706.

ZHANG, Yi; DANG, Yamin; LIN, Xiaohui; AN, Kang; LI, Jianping; ZHANG, Mingyue. Determination of glyphosate and glufosinate in corn using multi-walled carbon nanotubes follow by ultra high performance liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2020. 1619, 460939.

Processo de Avaliação por Pares: (*Blind Review* - Análise do Texto Anônimo)

Revista Científica Vozes dos Vales - UFVJM - Minas Gerais - Brasil

www.ufvjm.edu.br/vozes

QUALIS/CAPES - LATINDEX: 22524

ISSN: 2238-6424