

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

JOCACIA MURIELI DE OLIVEIRA MIRANDA KISTER

**LEVANTAMENTO HISTÓRICO DA SOJA, ANÁLISE FÍSICO-
QUÍMICA DE SEMENTE DE SOJA E VERIFICAÇÃO DOS NÍVEIS DE
GLIFOSATO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

APUCARANA

2016

JOCACIA MURIELI DE OLIVEIRA MIRANDA KISTER

**LEVANTAMENTO HISTÓRICO DA SOJA, ANÁLISE FÍSICO-
QUÍMICA DE SEMENTE DE SOJA E VERIFICAÇÃO DOS NÍVEIS DE
GLIFOSATO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso Superior de Licenciatura em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Edmilson Antonio Canesin

APUCARANA

2016

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edmilson Antonio Canesin
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Apucarana
Orientador

Prof. Dra. Rúbia Michele Suzuki
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Apucarana
Membro

Prof. Dr. Elton Guntendorfer Bonafé
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Apucarana
Membro

“A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Licenciatura em Química”.

RESUMO

KISTER, J. M. de O. M.. Levantamento Histórico da Soja, Análise Físico-Química de Semente de Soja e Verificação dos Níveis de Glifosato. 34 f. Trabalho de Conclusão de Curso da graduação em Licenciatura em Química. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Apucarana, 2016.

Com o aumento da utilização do herbicida glifosato na agricultura e a possibilidade de acúmulo no organismo humano e animal, há a necessidade de averiguar se nos grãos de soja, ocorre a presença do glifosato. Este trabalho descreve como este grão chegou ao estado do Paraná, as propriedades da soja e sua importância na alimentação humana. Apresenta também como o agrotóxico glifosato pode se acumular no organismo dos seres humanos e quais prejuízos isso pode ocasionar. Tem por objetivo a caracterização físico-química e verificação de uma metodologia já apresentada na literatura para identificar a presença do herbicida glifosato no grão de soja. Os resultados mostraram que as amostras estudadas da Fazenda Vovó-Zinha e Itaipú, apresentaram, respectivamente, umidade de 12,81 e 11,70%, cinzas 4,36 e 4,29 % e proteína de 53,00 e 41,85 %, além de detectar em ambas a presença do derivado do herbicida glifosato. Com o resultado positivo para o acúmulo do herbicida glifosato no grão, pode-se em um estudo futuro, por meio de uma metodologia padronizada, quantificar o glifosato e averiguar se está dentro dos limites recomendados pela ANVISA. Se estiver acima dos padrões nacionais, devem-se realizar mais estudos e, principalmente, conscientizar as pessoas, que na maioria buscam uma alimentação mais saudável com a soja e derivados, mas não sabem dos possíveis riscos para a saúde por conta do acúmulo de glifosato.

Palavras-chave: Soja transgênica. Glifosato. Cromatografia gasosa.

ABSTRACT

KISTER, J. M. de O. M.. Historical Soybean Survey, Soybean Seed Physical-Chemical Analysis and Glyphosate Levels. 34 f. Graduation Course of the undergraduate degree in Chemistry. Federal Technological University of Paraná. Apucarana, 2016.

With the increased use of the herbicide glyphosate in agriculture and possibility of accumulation in the human and animal organism, it is necessary to investigate whether in the soybean grains, the presence of glyphosate occurs. This work describes how this grain arrived in the state of Paraná, the properties of soybean and its importance in human food. Presents too how the agrochemical glyphosate can accumulate in the human body and what damages this can cause. The objective is the physical-chemical characterization and verification of a methodology already presented in the literature to identify the presence of the herbicide glyphosate in the soybean grain. The results showed that the studied samples of the Farm Vovó-Zinha and Itaipú presented, respectively, humidity of 12.81 and 11.70%, ashes 4.36 and 4.29% and protein of 53.00 and 41.85% , In addition to detecting in both the presence of the herbicide derivative glyphosate. With the positive result for the accumulation of glyphosate herbicide in the grain, it is possible in a future study, through a standardized methodology, to quantify glyphosate and to verify if it is within the limits recommended by ANVISA. If it is above national standards, more studies should be carried out and, above all, raising the awareness of people, who in the majority seek a healthier diet with soybeans and derivatives, but do not know the possible health risks due to the accumulation of glyphosate.

Keywords: Transgenic soy. Glyphosate. Gas chromatography.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	9
2.1. OBJETIVOS GEERAIS.....	9
2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	9
3. REFERENCIAL TEÓRICO	10
3.1.ORIGEM E DIFUSÃO GEOGRÁFICA.....	10
3.2.IMPORTÂNCIA NUTRICIONAL.....	14
3.3.SOJA TRANSGÊNICA.....	15
3.4.GLIFOSATO.....	16
4. METODOLOGIA	21
4.1. ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA.....	21
4.1.1 Determinação de proteínas, umidade e cinzas.....	21
4.2. ANÁLISE DO GLIFOSATO.....	22
4.2.1 Preparo das amostras.....	22
4.2.2 Extração do glifosato.....	22
4.2.3 Purificação das amostras.....	22
4.2.4 Derivação da amostra.....	23
4.2.5 Análise cromatográfica.....	23
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1.ANÁLISE DE PROTEÍNA, UMIDADE E CINZAS.....	25
6. CONCLUSÃO	29
7. REFERÊNCIAS	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais datas e eventos históricos relacionados à propagação da soja no mundo.....	11
Tabela 2 - Principais países produtores de grãos de soja (em milhões de toneladas).....	13
Tabela 3 - Soja - Principais estados brasileiros produtores - Safra 2010/11 a 2014/15 (Em milhões de toneladas).....	13
Tabela 4 - Percentuais relativos dos componentes na composição do grão de soja, de seus subprodutos e resíduos.....	14
Tabela 5 - Composição da soja em aminoácidos essenciais comparada a de outros produtos de origem vegetal (gramas/16 gramas de Nitrogênio).....	15
Tabela 6 – Determinação proteínas, umidade e cinzas em amostras de soja transgênicas.....	25

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural da Glicina, do Glifosato e do Ácido aminometilfosfônico.....	16
Figura 2 - Ação do glifosato e de micronutrientes na rota do ácido chiquímico, que leva à formação de compostos envolvidos na defesa da planta contra pragas e doenças.....	17
Figura 3a - Forma derivada do glifosato esperada pelo processo TFE/TFA.....	26
Figura 3b - Forma derivada do glifosato obtida e confirmada pelo NIST.....	26
Figura 4a - Cromatograma obtido da amostra de soja da Fazenda Itaipu.....	27
Figura 4b - Cromatograma obtido da amostra de soja da Fazenda Vovó Zinha.....	27

1. INTRODUÇÃO

A soja tem origem oriental, sendo considerado um grão muito importante nessa cultura. A partir das navegações, passou a ser exportada para o mundo ocidental ganhando os campos de vários países e também chegando ao Brasil. Inicialmente passava por uma fase experimental e por anos não foi tida como promissora, porém com o incremento tecnológico no campo agroindustrial foi ganhando espaço e mostrando grande potencial.

Como um grão que tem sido muito utilizado na alimentação humana e animal, fala-se do valor nutricional da soja mostrando seus percentuais nas diferentes formas apresentadas. Comparando-a quimicamente com outros alimentos importantes em proteína, ressaltando seu valor em aminoácidos e os benefícios de se utilizá-la. Um dos objetivos deste trabalho é realizar a análise físico-química do grão comparando os resultados obtidos para as amostras analisadas com resultados esperados ditados na literatura.

Para aumentar a produção muitas pesquisas foram realizadas e a tecnologia em avanço tem contribuído em demasia para este objetivo. Desenvolveram-se sementes modificadas geneticamente que são resistentes a herbicidas, entre eles o glifosato, que auxilia os agricultores no controle de ervas daninhas, mas que pode se acumular na vagem e nas folhas por conta do uso excessivo.

O glifosato ao entrar em contato com a planta tem o mecanismo de suas moléculas se ligarem a uma proteína vital desta, impedindo seu funcionamento e ocasionando sua morte. Os riscos apresentados por sua utilização são argumentados com base em estudos já realizados no meio ambiente, com animais e com humanos, observando a necessidade de se atentar para o acúmulo de glifosato no grão. Um segundo objetivo deste trabalho é detectar o glifosato, por meio de uma metodologia apresentada na literatura. Alcançando este objetivo pode-se trabalhar futuramente com quantificação do glifosato e se fora dos padrões estabelecidos pelo órgão nacional, conscientizar as pessoas dos resultados acumulativos que o mau uso, excesso, de aplicação de glifosato pode gerar para a saúde animal e humana.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Descrever o levantamento histórico da soja, verificar propriedades físico-químicas da semente de soja e realizar um ensaio para a detecção do herbicida glifosato em amostras de soja transgênica da cidade de Faxinal.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Descrever o histórico da soja: sua origem e como veio a ser cultivada no Paraná.
- Realizar análises físico-químicas de umidade, cinzas e teor de proteína bruta.
- Determinar o acúmulo do herbicida glifosato nos grãos de soja.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ORIGEM E DIFUSÃO GEOGRÁFICA

Atualmente a soja (*Glycine max* (L.) Merrill) é um grão muito importante para o agronegócio brasileiro, sendo cultivada praticamente em todo o território nacional. Segundo Moreira (2014), nas últimas cinco safras ocorreu um aumento da área do cultivo de soja em 14% mundialmente, sendo o Brasil o maior exportador mundial nos ciclos 2013/14. No Brasil, os produtores brasileiros aumentaram a área plantada devido às altas cotações das últimas safras. Isto se deve ao fato da cultura brasileira ter produtividades médias superiores à média obtida pela soja norte-americana.

O aumento da produtividade da soja, conforme Câmara (2012), deve-se ao uso de ‘cultivares adaptadas à região tropical, que apresenta elevada incidência de luz, temperaturas adequadas e precipitação intensa e relativamente bem distribuída ao longo do ciclo fenológico da soja’, além disso, tem-se uma adequação na construção da fertilidade do solo, adubação de forma equilibrada, evolução do sistema de plantio direto e adoção de práticas de manejo que visam a obtenção de alta produtividade. Bonato e Bonato (1987) relatam que a utilização da soja na alimentação tem datação entre povos chineses. A referência mais antiga consta na obra “MATÉRIA MÉDICA” de autoria do imperador *Shen Nung* datada de 2838 a.C. visto que o povo era nômade, ele lhes ensinou uma técnica para aração e semeadura de grãos. Nessa obra descreve-se a soja entre “os cinco grãos sagrados” para os chineses, juntamente com a cevada, o trigo, o arroz e o “milheto”, por serem considerados essenciais para a estabilidade dessa civilização.

Por centenas de anos não havendo intercâmbio com as civilizações ocidentais a soja permaneceu limitada aos povos orientais, na China, Japão e Manchúria. No final do século XV e início do século XVI com o início das navegações europeias a soja foi trazida para o ocidente e cultivada experimentalmente por pesquisadores europeus que a distribuiu em vários países. Esses estudos foram realizados com o intuito de obter conhecimento sobre o desenvolvimento e produtividade desse grão (CÂMARA, 2012).

Segundo Black (2000) a primeira citação do grão de soja na América do Norte foi nos Estados Unidos, na Pensilvânia, em 1804. Assim como na Europa foram realizados estudos em alguns estados deste país e ao verificar-se a produtividade foi introduzida à

agricultura a partir de 1880 e devido à qualidade do grão para alimentação e a possibilidade de mecanização dessa cultura ocorreu uma expansão a partir de 1930. Na Tabela 1 apresentam-se as principais datas e eventos históricos relacionados com a propagação da cultura de soja no mundo.

Tabela 1 - Principais datas e eventos históricos relacionados à propagação da soja no mundo

Datas	Eventos históricos
2838 a.C.	1º registro no herbário PEN TS' AO KANG UM
1500 a 1027 a.C.	Cultivada na dinastia CHANG.
Século II a.C. a III d.C.	Introduzida na Coréia e Japão.
1739	1º plantio experimental na Europa: (Jardim Botânico de Paris).
1790	Jardim Botânico Real em Kew (Inglaterra).
1804	Pensilvânia - EUA: Promissora planta forrageira e produtora de grãos.
1880	EUA: cultivada como planta forrageira.
1873	Universidade de Viena (Áustria): Expõe 19 variedades do Japão e da China.
1876	Friedrich Hamberlandt (Áustria) envia sementes para Alemanha, Polônia, Hungria, Suíça e Holanda.
1882	Introduzida no Brasil (Bahia) por Gustavo D'utra.
1909	Introduzida na Argentina (Estação Experimental de Córdoba).
1921	Introduzida no Paraguai.
1928	Introduzida na Colômbia.

Fontes: BONETTI (1977); BONATO E BONATO (1987).

No Brasil a soja foi introduzida na Bahia em 1882 por Gustavo D'utra, mas sem bons resultados e no ano de 1889 ele fez duas referências a essa cultura no Boletim do Instituto Agrônômico de Campinas (IAC). Dez anos depois ocorreu a introdução de cultivares em São Paulo neste mesmo instituto por Daffert e com a imigração japonesa em 1908 revelou-se o uso da soja na alimentação humana (BONETTI, 1977; BONATO; BONATO, 1987), mas foram com os imigrantes japoneses a partir de 1908 que se obtiveram melhores resultados.

Miyasaka e Medina (1977) relatam que no sul do país, especificamente no Rio Grande do Sul, essa planta foi cultivada pelo professor E. Craig, em 1914, na Escola Superior de Agronomia e Veterinária da Universidade Técnica, hoje a Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Henrique Löbbe em 1921, no Campo Experimental de Sementes de São Simão do IAC, fez a introdução de cinco variedades da China e em 1926 realizou a introdução

de 48 cultivares trazidos dos EUA neste mesmo instituto (BONETTI, 1977; BONATO e BONATO, 1987). No rio Grande do Sul por apresentar uma evolução muito boa acarretou que em 1949 ocorreu a primeira exportação de soja do Brasil com 18 mil toneladas. No Paraná a soja teve seu cultivo iniciado somente em 1954.

Nos EUA em 1930 teve-se início da cultura como produtora de grãos e durante os anos de 1931-33 foram feitos estudos com 23 variedades na Estação Experimental de Cana-de-açúcar e Plantas Oleaginosas de Piracicaba - SP. Em 1941 no RS a soja surge pela 1ª vez nas estatísticas oficiais desse estado sendo construída a 1ª indústria processadora de soja. No sudeste do país onde teve início das pesquisas em São Paulo somente em 1945 é que a soja surge pela 1ª vez nas estatísticas oficiais desse estado (BONETTI, 1977; BONATO; BONATO, 1987).

Com todos esses acontecimentos nos EUA e no Brasil, em 1949, na China acontece a Revolução Cultural de Mao Tse Tung com a abertura de espaço no mercado mundial de oleaginosas e proteínas, o que foi muito importante visto que neste mesmo ano o Brasil pelo RS realiza a 1ª exportação de 18.000 t de grãos aparecendo pela 1ª vez nas estatísticas internacionais (BONETTI, 1977; BONATO; BONATO, 1987).

No Paraná no ano de 1954 em decorrência de geada na cafeicultura há um estímulo da cultura de soja no verão resultando entre os anos de 1960-70 em grande impulso na produção em função do binômio soja x trigo e durante o período de 1970-80 ocorre a expansão da soja para o Brasil Central, onde há baixas latitudes (BONETTI, 1977; BONATO; BONATO, 1987).

No Brasil no período que abrange 2001 a 2010 alguns acontecimentos relevantes como: a ocorrência em 2004 (PEGORIM, 2014) do furacão Catarina próximo ao porto de Paranaguá-PR. Nas safras 2003/04 e 2004/05 ocorrem uma crise no setor de grãos abrindo espaço para a expansão do setor sucroalcooleiro nos ciclos de 2004/05 – 2007/08. De 2005 a 2008 há um crescimento mundial da cultura de soja e o Brasil volta a investir na produção deste grão se tornando um grande exportador de *commodities* (BONETTI, 1977; BONATO; BONATO, 1987).

A soja é um grão muito produzido, sendo os Estados Unidos o maior produtor com 91,39 milhões de toneladas, no Brasil sua produção vem aumentando em larga escala, ficando em segundo lugar na produção mundial, conforme mostra a Tabela 2.

Tabela 2 - Principais países produtores de grãos de soja (em milhões de t) entre os anos de 2010 e 2015.

PAÍSES	Anos de produção				
	2010/11	2011/12	2012/13	2013/14	2014/15 (¹)
EUA	90,61	84,19	82,56	91,39	107,73
Brasil	75,30	66,50	82,00	86,70	94,00
Argentina	49,00	40,10	49,30	54,00	55,00
China	15,10	14,48	13,05	12,20	11,80
Índia	9,80	11,00	11,50	11,00	11,00
Paraguai	7,13	4,04	8,20	8,10	8,20
Canadá	4,45	4,47	5,09	5,20	5,90
Outros	12,50	14,92	16,13	16,43	18,43
TOTAL	263,89	239,69	267,83	285,01	312,06

Fonte: MOREIRA (2014). (¹) Estimativa Novembro/14.

No Brasil os estados com maior produção são o Mato Grosso e o Paraná, conforme dados da Tabela 3.

Tabela 3 - Soja - Principais estados brasileiros produtores - Safra 2010/11 a 2014/15 (Em milhões de t).

ESTADOS	Anos de produção				
	2010/11	2011/12	2012/13	2013/14	2014/15 (¹)
Mato Grosso	20,41	21,85	23,53	26,44	27,89
Paraná	15,42	10,94	15,91	14,78	14,70
Rio Grande do Sul	11,62	6,53	12,53	12,87	11,85
Goiás	8,18	8,25	8,56	8,99	9,87
Mato Grosso do Sul	5,17	4,63	5,81	6,15	6,71
Bahia	3,51	3,18	2,69	3,31	3,87
Minas Gerais	2,91	3,06	3,37	3,33	3,80
Tocantins	1,23	1,38	1,54	2,06	2,30
São Paulo	1,71	1,60	2,05	1,69	2,39
Maranhão	1,60	1,65	1,69	1,82	2,12
Piauí	1,14	1,26	0,92	1,49	1,70
Santa Catarina	1,49	1,09	1,58	1,64	1,60
OUTROS	0,92	0,96	1,31	1,55	1,73
TOTAL	75,32	66,38	81,50	86,12	90,54

Fonte: MOREIRA (2014). (¹) Estimativa Novembro/14.

3.2 IMPORTÂNCIA NUTRICIONAL

A soja apresenta elevada qualidade de sua proteína, sendo classificada entre os cinco principais alimentos fornecedores de proteína: carne, leite, ovos, queijo e soja. Na Tabela 4 apresenta-se a composição padrão média do grão de soja.

Tabela 4 - Percentuais relativos dos componentes na composição do grão de soja, de seus subprodutos e resíduos.

Composição relativa (%)	Grão	Óleo	Farelo	Casca	Resíduo
Umidade	12,5	0,15	12,5	7,25	11
Óleo	19,5	99,7	2	0,77	0,9
Proteínas	36,6	0	47	8,88	20
Fibras	5,5	0	3,92	34,88	0
Impurezas	0,2	0	0	0	30
Fosfato	1,0	0,15	0,8	0,72	0
Carboidratos	24,7	0	33,78	51,78	20
Produção final	100%	18,13%	70,74%	2,81%	0

Fonte: SBARDELOTTO; LEANDRO (2008).

Ao se comparar a soja com outros produtos vegetais verifica-se que o grão apresenta bom balanceamento de aminoácidos essenciais, mas que possui baixo teor dos aminoácidos sulfurados metionina e cistina, característico de leguminosas, conforme se observa na Tabela 5. Os cereais, ao contrário da soja, apresentam elevado teor dos aminoácidos sulfurados, mas baixos teores do aminoácido lisina, que é alto na soja. Assim sendo, a combinação da soja com cereal completa o bloco dos aminoácidos essenciais, possibilitando a elaboração de rações bem balanceadas para a nutrição animal.

Tabela 5 - Composição da soja em aminoácidos essenciais comparada a de outros produtos de origem vegetal (gramas/16 gramas de Nitrogênio).

Aminoácidos	Soja	Trigo	Arroz	Milho	Feijão	FAO ¹
Isoleucina	5,1	3,9	4,1	3,7	4,5	6,4
Leucina	7,7	6,9	8,2	13,6	7,7	4,8
Lisina	5,9	1,0	3,8	2,6	7,0	4,2
Metionina	1,6	1,4	3,4	1,8	0,6	2,2
Cistina	1,3	-	-	-	-	4,2
Fenilalanina	5,0	3,7	6,0	5,1	4,3	2,8
Tirosina	3,1	-	-	-	-	2,8
Treonina	4,3	4,7	4,3	3,6	3,7	2,8
Triptofano	1,3	0,7	1,2	0,7	-	1,4
Valina	5,4	5,3	7,2	5,3	5,2	4,2

Fonte: INTSOY (1991). Apud Câmara (2012). ¹Padrão FAO para a soja.

3.3 SOJA TRANSGÊNICA

Com a necessidade de se aumentar a produção de soja diminuindo perdas em safras por conta de doenças e ervas daninhas, os agricultores têm investido em sementes com mais tecnologia, entre elas, a soja transgênica, para melhorar o manejo em áreas com infestação de ervas daninhas. Carvalho et al. (2012) fala que a semente da soja transgênica foi desenvolvida na década de 1980. Mas a primeira planta transgênica a ser aprovada para alimentação humana e animal para cultivo no Brasil foi a soja transgênica *Roundup Ready* (RR) da Monsanto (KLEBA, 1998, apud ABREU; MATTA; MONTAGNER, 2008).

A soja RR é uma planta geneticamente modificada que apresenta como principal diferencial da soja convencional, a resistência ao herbicida glifosato (GLI). Essa modificação foi realizada por meio de técnicas de DNA recombinante (DNAr) da biotecnologia em que há a inserção de um gene extraído da bactéria *Agrobacterium sp.* do solo (KLEBA, 1998, apud ABREU; MATTA; MONTAGNER, 2008). Embrapa (2015) mostra que esse gene foi patentado pela empresa privada CP4-EPSPS e que “estruturalmente, é muito parecido com os genes que compõem o genoma de uma planta. Quando inserido no genoma da soja, tornou a planta resistente à aplicação do herbicida”.

Na literatura, parte dos estudos já realizados, comparando o comportamento da soja convencional e sua versão transgênica RR, abordou diferenças na produtividade (LIMA et al., 2008), no custo operacional (MENEGATT; BARROS, 2007) e no teor de lignina do tegumento das sementes (GRIS et al., 2010). Essa tecnologia em sementes chegou inicialmente nos campos dos Estados Unidos, na safra de 1996. Na safra do ano seguinte, os agricultores argentinos também aderiram à novidade que facilitou o trabalho dos agricultores ao controlarem as plantas daninhas não afetando a soja (EMBRAPA, 2015).

3.4 GLIFOSATO

O herbicida glifosato (GLI), de nome químico *N-(phosphonomethyl)glycine*, em português [N-(fosfonometil)-glicina], de fórmula $C_3H_8NO_5P$ (Figura 1) é formado por uma glicina e um radical aminofosfato, substituinte de um dos hidrogênios do grupo α -amino, sendo classificado como herbicida sistêmico, não seletivo e pós-emergente. No Brasil já é utilizado há 30 anos e está disponível no mercado com diferentes formulações (GAZZIERO, ADEGAS e VOLL, 2008). O seu grande sucesso deve-se a vantagem de ter uma baixa toxicidade para os que o manipulam e uma elevada eficiência na eliminação de ervas daninha (AMARANTE et al., 2002).

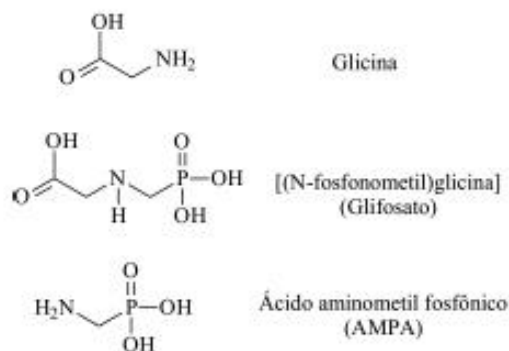


Figura 1 - Fórmula estrutural da Glicina, do Glifosato e do Ácido aminometilfosfônico.
Fonte: COUTINHO, 2009.

O GLI é um produto comumente utilizado pelos agricultores no controle de plantas daninhas e limpeza de áreas antes do plantio de uma cultura. Costuma ser pulverizado, e

geralmente é absorvido pela planta através de suas folhas e dos caulículos novos (AMARANTE et al., 2002). Suas moléculas se ligam a uma proteína vital da planta, impedindo seu funcionamento e ocasionando sua morte.

A função do GLI é inibir a ação da enzima *5-enolpyruvylshikimate-3-phosphate synthase* (EPSPs), em português enzima 5-enolpiruvilchiquimato-3-fosfato sintase (EPSPS), afetando a rota de síntese dos aminoácidos aromáticos essenciais, fenilalanina, tirosina e triptofano, os quais são precursores de outros produtos, como lignina, alcalóides, flavonóides e ácidos benzóicos. A sua ação sobre as plantas produz alguns sintomas que incluem amarelamento dos meristemas, necrose e morte em dias ou semanas (YAMADA; CASTRO, 2007). A ação do glifosato em plantas é mostrada na Figura 2.

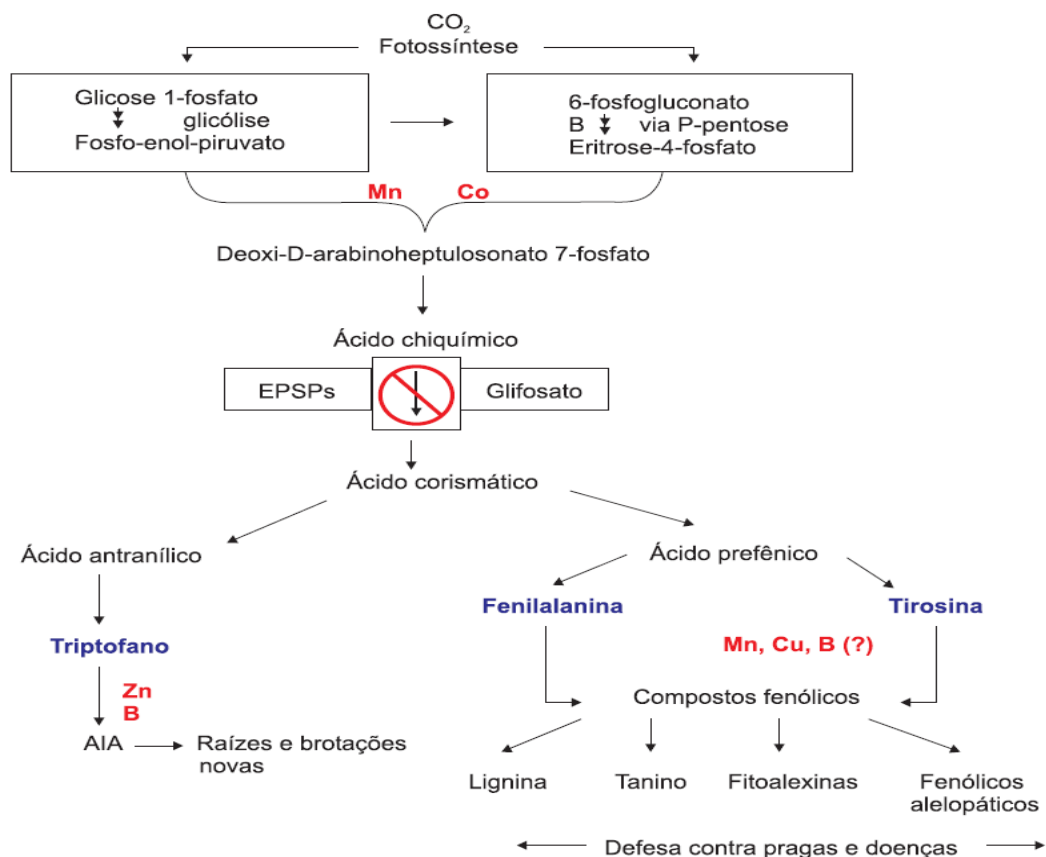


Figura 2 – Ação do glifosato e de micronutrientes na rota do ácido chiquímico, que leva à formação de compostos envolvidos na defesa da planta contra pragas e doenças.

Fonte: YAMADA; CASTRO (2007).

No controle químico de ervas daninhas, destacam-se dois tipos de aplicação. Primeiro a aplicação em pré-emergência, realizada imediatamente após o plantio e antes da emergência das plantas daninhas, devendo ser feita com solo úmido. E uma segunda forma de aplicação é em pós-emergência, sendo feita após a germinação da cultura e das plantas daninhas, sendo que o controle será mais eficiente quando as invasoras forem mais novas (EMBRAPA, 2015).

Existem diferenças na aplicação do GLI entre soja convencional e soja transgênica. No caso da soja convencional a aplicação é para dessecamento e também na pós-emergência das plantas infestantes; na soja transgênica a aplicação é realizada na pré e pós-emergência das plantas infestantes. O limite máximo de resíduo (LMR) para este herbicida, utilizado tanto como dessecante quanto em pós-emergência das plantas infestantes na cultura de soja, foi estabelecido em 10 mg kg^{-1} (ANVISA, 2015). Quando aplicado como dessecante o intervalo de segurança do GLI é de sete dias, mas não é determinado quando o agrotóxico for aplicado em pós-emergência das plantas infestantes e pré-emergência da cultura. O intervalo de segurança é de 56 dias para a modalidade de aplicação em pós-emergência das plantas infestantes na cultura da soja geneticamente modificada (ANVISA, 2015).

Como a soja é muito utilizada na alimentação humana e de animais, torna-se imprescindível o desenvolvimento de estudos e monitoramento deste herbicida em seus grãos. No Brasil, o GLI é utilizado principalmente nas culturas de arroz, café, cacau, milho, cana-de-açúcar, soja, frutas cítricas, seringueira e banana, sendo também utilizado no controle de plantas aquáticas (ANDREI, 1993).

Há também estudos sobre o contato direto durante aplicações ou manuseio de produtores que relataram casos de intoxicação por absorção na pele e até mesmo desenvolvimento de tumores, comprovados em experimentos realizados com ratos Wistar (WILLIANS et al., 2000). Apesar do GLI ser citado como pouco tóxico, há evidências de efeitos deletérios no ambiente, principalmente devido à resistência adquirida por algumas espécies de ervas, após o uso prolongado do herbicida (AMARANTE et al., 2002). O GLI não é assimilado metabolicamente pela soja transgênica, podendo vir a acumular no vegetal e em seus grãos, como é relatado em alguns estudos (ARREGUI et al., 2003). Um estudo com ratas no período de gestação, para as quais se administrou doses de GLI Roundup® diluído em água, constatou que este herbicida provocou retardamento no desenvolvimento do esqueleto dos fetos (DALLEGRAVE, 2003). Eker et al. (2006) e Neumann et al. (2006) observaram que o uso do herbicida glifosato em pós-emergência afeta o teor de micronutrientes nas plantas de soja RR.

Santos et al. (2007) observaram que N, Ca, Fe e Cu tiveram redução em seu teor na planta de soja RR, quando as mesmas foram tratadas com glifosato, sendo essas amostragens foliares realizadas no período de florescimento. No entanto, nem todos os nutrientes tiveram essa resposta, sendo que o Mg apresentou elevação em seu teor foliar mediante a aplicação de glifosato. No entanto, o glifosato é prejudicial à fixação biológica do N, pois o *Bradyrhizobium sp.* tem a EPSPS suscetível ao glifosato (ZABLOTOWICZ e REDDY, 2007).

Na literatura há estudos em que os autores observaram que o GLI pode alterar a atividade enzimática de prenes e de seus fetos (DARUICH, ZIRULNIK e GIMENEZ, 2001; MATTA e MONTAGNER, 2008, apud ABREU, MATTA, MONTAGNER, 2008). Cakmak et al. (2009) em soja convencional, observando que o glifosato interfere na absorção e translocação de Ca, Mg, Fe e Mn. A frequência de aplicações de glifosato pode levar à indução de deficiências de ferro (Fe), zinco (Zn) e manganês (Mn). Serra et al. (2010) relatam que sob tratamento com o herbicida GLI, as plantas de soja não são afetadas, em virtude da ação continuada e sistemática dessa enzima alternativa, insensível ao produto. Além desse fato, Zobiolo et al. (2010a) relatam que o glifosato pode afetar a fixação biológica do N, devido à redução do teor de níquel, sendo esse micronutriente essencial para os microrganismos simbióticos.

Serra et al. (2011) argumenta que tem se observado aumento considerável na utilização do GLI, principalmente em pós-emergência, aplicando-se de três a quatro vezes durante o ciclo da soja. Essas sucessivas aplicações interferem de forma negativa na nutrição da planta.

Baden-Mayer (2015) alega que a “Monsanto falsificou dados sobre a segurança do Roundup”, nome comercial do glifosato fabricado pela empresa, e o “vendeu como sendo biodegradável”, não afetando o meio ambiente, promovendo seu uso em ampla escala, não somente em plantações. “Um tribunal francês sentenciou que esse marketing equivalia a publicidade enganosa”. Também encontraram 25 problemas de saúde que eles atribuem à exposição ao Roundup e/ou ao glifosato (BADEN-MAYER, 2015). Outros autores alegam que, apesar do herbicida possuir toxicidade aguda baixa, o mesmo é potencializado por aditivos na aplicação, principalmente surfactantes que promovem uma maior absorção pela planta (JÚNIOR et al., 2002; AMARAL, 2009).

Thongprakaisang et al. (2013), relataram um estudo sobre a influência do GLI nos receptores de estrogênio onde constataram os efeitos adversos do herbicida no desenvolvimento de células anormais em tecidos da mama humana, descrevendo um possível

desenvolvimento tumoral. Esses surfactantes utilizados despertaram o interesse de pesquisadores e estudos comprovaram que o uso do GLI associado a eles agravam principalmente, alterações no sistema endócrino e no comportamento sexual, observados em ratos Wistar (PIETROBOM E SENEM, 2015), problemas cardiovasculares como arritmia no miocárdio, e em casos mais graves de intoxicação aguda nos mamíferos pode levar a inibição de fatores hormonais que causam depressão crônica e até casos relatados de tentativas de suicídio (GRESS et al., 2015).

Ma e Li (2015) recentemente relataram sérias interferências no desenvolvimento de espécies em ambientes contaminados, como carpas comuns, nas quais a ação do glifosato causou sérios danos no fígado, rins e baço e lesões cutâneas devido a inibição de enzimas do sistema imunológico.

A Monsanto (2015) esclarecendo dúvidas escreveu que o glifosato não contamina a água e o solo, visto que no solo e na água, o herbicida é “rapidamente degradado por microrganismos, se decompondo em moléculas comuns na natureza”. Sobre o glifosato causar 25 doenças, a empresa se posicionou afirmando que “essa informação surgiu a partir de um artigo opinativo, sem embasamentos ou referências científicas comprovadas”. Testes de toxicologia, experimentação ou observações não apoiam nenhuma associação do glifosato com essas doenças. Conclui esse assunto dizendo que não há ligação entre o glifosato e qualquer doença que isso é comprovado por centenas de estudos “realizados sobre a segurança do glifosato e avaliados pelas agências regulatórias dos diversos países onde o produto é comercializado”.

No estudo recente de Kwiatkowska et al. (2016), investigaram a redução dos níveis de ATP celulares em células periféricas de sangue, principalmente causadas por metabólitos do GLI, concluindo que os danos em tecidos são muito significativos em doses mais elevadas, no caso de intoxicações mais agudas.

Não há dúvidas de que o uso do GLI, a sua toxicidade e seus metabólitos, como o ácido aminometilfosfônico (AMPA) e o ácido metil fosfônico (AMP) são problemas de interesse mundial. Com base nos estudos analisados de que os cultivares de soja transgênica são resistentes ao herbicida glifosato, tem-se observado um aumento deste tipo de semente pela praticidade e menores riscos a produção. Como apresentado na literatura, o glifosato apresenta riscos à saúde havendo a necessidade de verificar se há resíduos neste grão.

4. METODOLOGIA

As amostras de soja utilizadas foram doadas pela Fazenda Vovó-Zinha e Fazenda Itaipú, localizadas na cidade de Faxinal-PR, onde a pesquisa foi realizada com dois tipos de sementes transgênicas: BMX Potência RR e TMG 7062RR Intacta/Inox respectivamente, colhidas no ano de 2016, referente ao ciclo de plantio 2015/2016.

4.1 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA

4.1.1 Determinação de proteínas, umidade e cinzas

As quantidades de proteína bruta foram determinadas pelo método de Kjeldhal tradicional (KAMIZAKE, NOVACKI e ZAIA, 2006) utilizando digestão e titulação após destilação em ácido bórico. Cerca de 0,10 g de cada amostra foram adicionados em um tubo para digestão juntamente com uma mistura catalítica (CuSO_4 e Se) e 5 mL de H_2SO_4 concentrado (em quadruplicata). As amostras foram digeridas a 350°C durante cerca de 6 horas, até que se tornaram límpidas. Após a digestão foram transferidas para um destilador de nitrogênio e acrescentou-se solução a 50% de NaOH, onde o destilado foi recolhido em um enlarmeyer com ácido bórico e indicador ácido-base. Após a destilação as amostras foram tituladas com HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ devidamente padronizado.

Para a determinação da umidade e cinzas foram utilizados cadinhos de porcelana previamente calcinados em mufla a 650°C , esfriados em dessecador e tarados, foi introduzido nos cadinhos cerca de 5,00 g da amostra. A porcentagem de umidade foi determinada pela diferença entre a massa inicial e após o aquecimento das amostras em estufa, por 10h a 110°C , aguardando os devidos resfriamentos em dessecador à vácuo. A análise de cinzas foi realizada pela calcinação das amostras em mufla por 6h, a 650°C , onde se determinou o teor de cinzas pela diferença de massa após o resfriamento dos cadinhos em dessecador, (AOAC, 1990).

4.2 ANÁLISE DO GLIFOSATO

4.2.1 Preparo das amostras

As amostras foram trituradas em moinho analítico até obter-se em forma de farinha, então foram previamente secas em estufa a 110°C para eliminação da umidade presente, onde, com balança analítica, separou-se amostras de $1,0 \pm 0,0001$ g em tubos do tipo Falcon de 14 mL com tampa. Foram preparadas triplicadas de cada uma das amostras propostas (Fazenda Vovó-Zinha e Fazenda Itaipú), também foram preparadas triplicatas das amostras de ambas as fazendas, adicionando-se 100 μ L de uma solução de glifosato comercial preparada previamente com concentração de 1mg mL^{-1} , para efeito de comparação.

4.2.2 Extração do GLI

Aos tubos Falcon com as amostras foram adicionados 10,0 mL de água ultra purificada, agitando-se manualmente por 1 min, na sequência, os tubos foram deixados em repouso por 36h em geladeira. Após este período, agitou-se novamente a amostra por 1 min sendo então centrifugada a 3000 rpm por 5 min. Após a centrifugação foi retirada uma alíquota de 5,0 mL do sobrenadante para a purificação (descrita abaixo), sendo o volume transferido para um novo tubo Falcon de 14 mL (de ABREU et al., 2008).

4.2.3 Purificação das amostras

Às alíquotas retiradas do sobrenadante foram então adicionados 2,0 mL de clorofórmio para a retirada de compostos solúveis em solvente orgânico; agitando-se a mistura energeticamente por 2 min e centrifugando novamente a 3000 rpm por 5 min. Em seguida, todo o sobrenadante (fase aquosa) foi transferido, para um béquer de 10,0 mL, ao qual adicionou-se 5,0 mL de água ultra purificada e gotas de solução de NaOH ($1,0\text{ mol L}^{-1}$)

para ajustar o pH entre 10 e 11, sendo cada amostra acompanhada com auxílio de peagâmetro (de ABREU et al., 2008).

A segunda etapa de purificação foi efetuada utilizando-se resina trocadora de ânions fortemente básica empacotada em uma coluna de polipropileno (7,0 x 2,0 cm), composta de lã de vidro para reter a resina na coluna. A coluna foi empacotada com 5,0 mL da resina fortemente básica, IRA 420 (Vetec) e condicionada com 50,0 mL de solução de cloreto de sódio $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e três porções de 50,0 mL de água ultrapura, conforme recomendação do fabricante. Cada extrato alcalinizado das amostras, foi então adicionado à coluna, lavando-se o recipiente que o continha com três parcelas de 5,0 mL de água ultra purificada. A passagem do extrato pela coluna ocorreu pela gravidade, à vazão média de 3 mL min^{-1} .

O analito de interesse (GLI) retido na resina, foi então eluído com $1 \times 1,0 \text{ mL}$ e na sequência $2 \times 2,0 \text{ mL}$ de HCl $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ e 5,0 mL de água ultra purificada, pela gravidade à vazão média de 3 mL min^{-1} . O eluato foi então coletado em tubos de vidro dotados de tampa, com capacidade de 25 mL, sendo levados à secura inicialmente em estufa a uma temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e na sequência com auxílio de vácuo para acelerar o processo de secagem.

4.2.4 Derivação da amostra

Às amostras contidas nos frascos de vidro, do item anterior, após a secagem, foram adicionados $400 \text{ }\mu\text{L}$ triofluor etanol (TFE) e $800 \text{ }\mu\text{L}$ de anidrido triofluoracético (TFA), os tubos foram tampados e levados a estufa por 1h a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, depois foram deixados para esfriar à temperatura ambiente, e na sequência evaporou-se à secura sob fluxo de nitrogênio, sendo retomadas a $2,0 \text{ mL}$ com acetato de etila, para análise cromatográfica.

4.2.5 Análise cromatográfica

As análises foram efetuadas em um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas (QP-2010, Shimadzu), equipado com uma coluna capilar HP-5 (5%-fenilmetilpolissiloxano) de 30 m de comprimento, $0,25 \text{ mm}$ de diâmetro interno e $0,25 \text{ }\mu\text{m}$ de

espessura do filme. O volume de injeção foi de 1,0 μL , no modo *Split* (divisão da amostra 1:50).

A rampa utilizada foi construída pela melhor condição, em que se pode ter uma melhor leitura nos cromatogramas. A temperatura inicial da coluna foi de 80°C sendo mantida por 2 min, em seguida foi elevada até 270°C (25°C min^{-1}) sendo mantida à temperatura de 270°C por 5 min, totalizando um tempo de análise de 14,5 min. A temperatura do injetor foi de 260°C e a temperatura da interface mantida em 270°C. A pressão na coluna foi de 100 kPa, com gás de arraste hélio (5.0 analítico), a uma vazão de 1,33 mL min^{-1} . Os espectros foram obtidos pela técnica de impacto eletrônico, com energia de 70 eV, com programação para varredura dos íons (modo SCAN), de 50 a 500 mHz. Não foram realizadas análises estatísticas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DE PROTEÍNA, UMIDADE E CINZAS

Para discussão dos resultados obtidos na determinação de proteínas, umidade e cinzas teve-se como base o trabalho de Kamizake, Novacki e Zaia (2006), Martins (2003) e Marega Filho et al. (2001). Os resultados obtidos nas análises de proteína, cinzas e umidade estão dispostos na tabela 13.

Tabela 6 - Determinação proteínas, umidade e cinzas em amostras de soja transgênicas

Amostra de soja	Proteína (m/m%)	Umidade (m/m %)	Cinzas (m/m %)
TMG 7062 RR Intacta/Inox (FI)	41,8 ± 11,9	11,7 ± 0,04	4,29 ± 0,05
BMX Potência RR (FV)	53,0 ± 2,70	12,8 ± 0,03	4,36 ± 0,03

Os resultados mostrados são a média ± desvio padrão da média. Foram realizadas análises em quadruplicata.

A amostra TMG 7062 RR Intacta/Inox, referente à Fazenda Itaipú com 41,8% de proteína total está dentro dos valores encontrados nos trabalhos relatados de Kamizake, Novacki e Zaia (2006) que teve uma concentração de proteínas bruta para soja transgênica e convencional entre 42,2 a 45,4%. Um pouco maiores aos obtidos por Martins (2003) (37,9 a 41,5%) e Marega Filho et al. (2001) (32,95 a 41,56%). Porém a BMX Potência RR da fazenda Vovó-Zinha, com valor de proteína bruta de 53,0 %, encontra-se acima dos valores das amostras da literatura apresentada.

As amostras analisadas neste trabalho têm valores de umidade de 11,7 e 12,8 %, estes valores estão próximos dos obtidos por Carvalho et al. (2012) de 11,2% para amostra transgênica em que ocorreram variações entre um cultivar com transgênicos de outro cultivar, mas os valores destes são maiores em umidade do que para as amostras convencionais.

A análise de porcentagem de cinzas de 4,29% para TMX e 4,36% para a BMX apresentou-se pouco abaixo do valor obtido no trabalho de Kamizake, Novacki e Zaia (2006), com valores de cinzas para todas as amostras de soja variando de 4,51 a 5,24% e de Martins (2003) (5,34-7,81%).

Quanto à análise do glifosato, durante o processo de derivatização, houve influência da ação corrosiva da mistura (TFE/TFA) à vedação das tampas dos tubos de vidro, constituída de silicone, o que levou a formação de um derivado diferente do esperado pelo processo original (Figuras 3a e 3b). Além disso, a coluna utilizada para purificação das amostras, constituída de resina aniônica IRA 420 (de ABREU, 2008), cujo principal objetivo era isolar o glifosato, não se mostrou eficiente, permitindo que outros compostos fossem retidos e conseqüentemente eluídos, sendo então submetidos à reação com TFE/TFA.

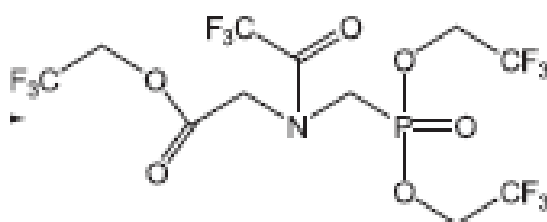


Figura 3a - Forma derivada do glifosato esperada pelo processo TFE/TFA.

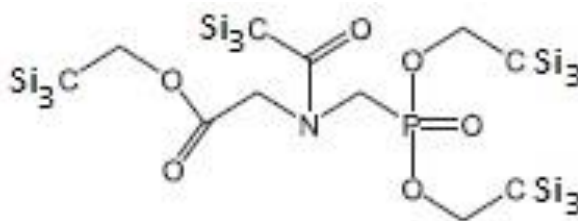


Figura 3b - Forma derivada do glifosato obtida e confirmada pelo NIST.

Porém, foi possível identificar o derivado através da biblioteca NIST, no tempo de retenção entre 6,0 e 6,5 min. As Figuras 4a e 4b mostram que nos cromatogramas obtidos há três estruturas compatíveis com a figura 3b, as quais, muito provavelmente, diferem entre si no número de átomos de Si ligados covalentemente ou então possíveis formas isômeras, uma vez que os íons caracterizados são idênticos, segundo a biblioteca.

Os demais picos caracterizados nos cromatogramas foram identificados principalmente como ácidos graxos de cadeia curta que não foram separados no processo realizado, alguns álcoois graxos com 10 a 12 carbonos, aldeídos e cetonas que provavelmente resultaram de degradação de componentes da soja durante o processo de derivatização.

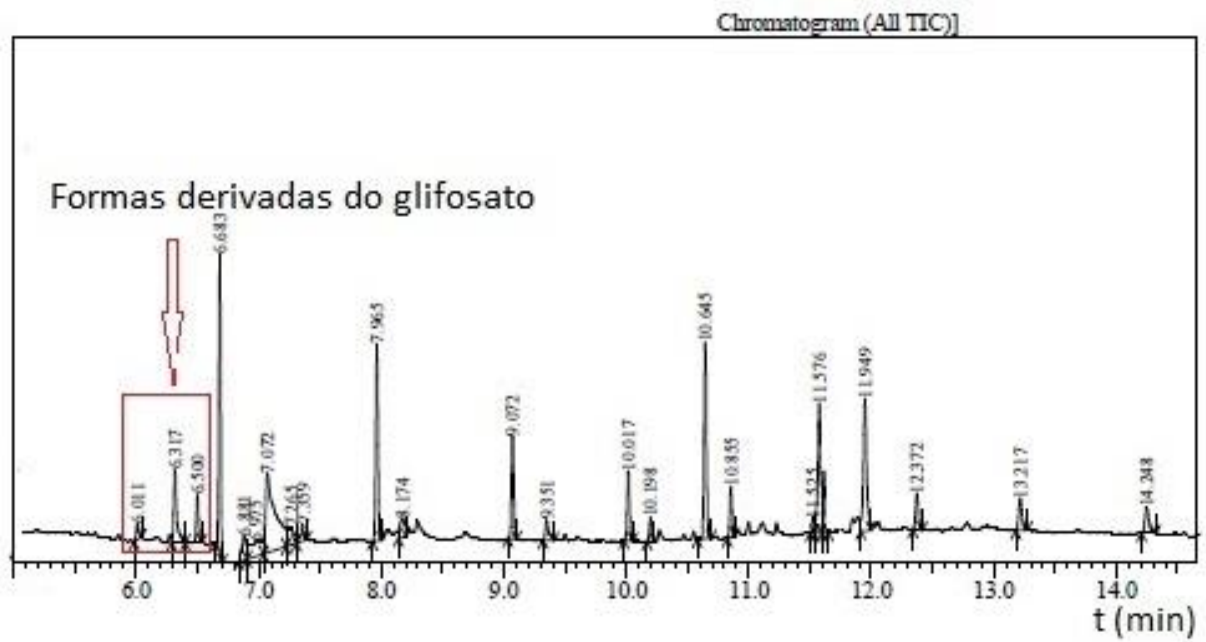


Figura 4a – Cromatograma obtido da amostra de soja da Fazenda Itaipu.

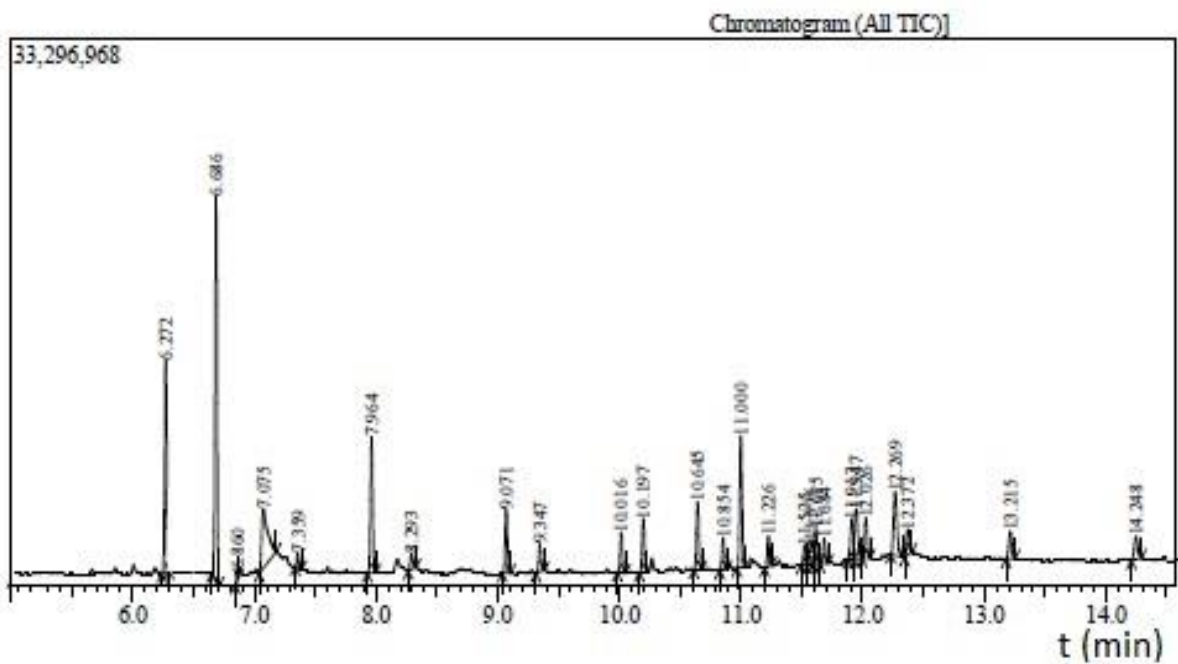


Figura 4b – Cromatograma obtido da amostra de soja da Fazenda Vovó-Zinha.

Os resultados obtidos para a detecção do composto glifosato nas amostras testadas constam no quadro 1.

Quadro 1 – Resultados obtidos no processo de derivatização do glifosato com o objetivo de identificar a presença do herbicida nas amostras testadas.

Amostra Testada	Presença do Derivado do Glifosato
Fazenda Itaipu	Confirmada em todas as 5 replicatas
Fazenda Vovó Zinha	Confirmada em 4 de 5 replicatas ^a
Solução 1 ppm de glifosato comercial	Confirmada em 2 de 3 replicatas ^b
Solução 5 ppm de glifosato comercial	Confirmada nas triplicatas
Solução 10 ppm de glifosato comercial	Confirmada nas triplicatas

^a Uma das replicatas apresentou apenas um pico característico no cromatograma.

^b Uma das replicatas apresentou apenas dois picos característicos no cromatograma.

6. CONCLUSÃO

O levantamento bibliográfico indicou que o GLI é um herbicida muito empregado nas culturas nacionais e internacionais, têm-se registrado um aumento significativo nas aplicações para proteção das plantações de soja transgênica, como no caso de outros agrotóxicos, e esse uso excessivo traz preocupações e relatam-se muitos distúrbios para a saúde humana.

Os resultados obtidos para as análises físico-química realizadas apontam que as variedades de soja BMX Potência RR, referente à Fazenda Vovó-Zinha e TMG 7062 RR Intacta/Inox, referente à Fazenda Itaipú, podem ser considerados satisfatórios em comparação com os resultados obtidos na literatura, fazendo-se uma observação ao teor de proteínas da amostra da fazenda Vovó-Zinha, com resultado pouco acima da média da literatura, por conta de erros humano no uso da metodologia.

A identificação do herbicida glifosato foi possível nas duas amostras estudadas através do processo de derivatização empregado, apesar da forma derivatizada obtida não ser a esperada pelo processo proposto na literatura. Os resultados obtidos nas cromatografias mostraram que a metodologia empregada é satisfatória para a identificação do herbicida, porém dois pontos merecem atenção, o primeiro uma otimização do processo de separação, uma vez que a resina IRA 420 utilizada não foi eficiente para o processo de separação e isolamento do analito e o segundo e fundamental, aplicação de um padrão interno mais confiável para uma possível quantificação dos teores de glifosato.

7. REFERÊNCIAS

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

AMARAL, E. I. Avaliação da exposição ambiental do glifosato na área agrícola da serrinha do Mendanha. Dissertação de mestrado – Escola Nacional de Saúde Pública Sérgio Arouca, RJ. 2009.

AMARANTE Jr. et al. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Quim. Nova**, v.25, p. 589-593, 2002.

_____. Métodos de extração e determinação do herbicida glifosato: breve revisão. **Quim. Nova**, v. 25, n. 3, p. 420-428, 2002.

ANDREI, Editora (Coord.); **Compêndio de defensivos agrícolas: guia prático de produtos fitossanitários para uso agrícola**, 4. ed. São Paulo: Organização Andrei Ltda, 1993.

ANVISA. **Agrotóxicos e Toxicologia**, 2015. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/content/Anvisa+Portal/Anvisa/Inicio/Agrotoxicos+e+Toxicologia/Assuntos+de+Interesse/Monografias+de+Agrotoxicos/Monografias>. Acesso em: novembro, 2015.

AOAC – Association of Official Analytical Chemists. **Official Methods of Analysis**. 15. ed. 1990.

ARREGUI, M. C.; et al. Monitoring glyphosate residues in transgenic glyphosate-resistant soybean. **Pest Manag. Science**, v. 60, n. 2, p. 163-166, 2003.

BADEN-MAYER, A. **Monsanto: 25 doenças que podem ser causadas pelo agrotóxico glifosato**. Sin Permisso. Disponível em: <http://cartamaior.com.br/?/Editoria/Meio-Ambiente/Monsanto-25-doencas-que-podem-ser-causadas-pelo-agrotoxico-glifosato/3/32891>. Acesso em 07-11-2016.

BLACK, R. J. Complexo soja: fundamentos, situação atual e perspectivas. In: CÂMARA, G. M. S. (Ed.). **Soja: tecnologia da produção II**. Piracicaba: ESALQ, LPV, p. 1-18, 2000.

BONATO, E. R.; BONATO, A. L. V. **A soja no Brasil: história e estatística**. Londrina: EMBRAPA, CNPSo, 1987. 61 p.

BONETTI, L. P. Distribuição da soja no mundo. In: MIYASAKA, S.; MEDINA, J. C. **A soja no Brasil**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos, p. 1-6, 1977.

CAKMAK, I. et al. Glyphosate reduced seed and leaf concentrations of calcium, manganese, magnesium, and iron in non-glyphosate resistant soybean. **Europe Journal of Agronomy**, v.31, p.114- 119, 2009.

CÂMARA, G. M. de S. **Cana-de-açúcar, mandioca e soja - Introdução ao Agronegócio Soja**. Agronegócio, USP/ESALQ – Departamento de Produção Vegetal - novembro/2012.

CARVALHO, T. C. de; et al. Comparação da qualidade fisiológica de sementes de soja convencional e de sua derivada transgênica. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 34, n. 1, p. 164 – 170, 2012.

COUTINHO, C. F. B.; COUTINHO, L. F. M.; MAZO, L. H.. Estudo do comportamento eletroquímico de substâncias complexantes utilizando eletrodo de cobre. **Quím. Nova**, v. 32, n.1, p. 228-233, 2009.

DALLEGRAVE, E. **Toxicidade reprodutiva do herbicida Glifosato-Roundup® em ratos Wistar**. 2003. 200 f. Tese (Doutorado em Ciências Veterinárias) – Programa de Pós-graduação em Ciências Veterinárias, Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

EKER, S. et al. Foliar applied glyphosate substantially reduced uptake and transport of iron and manganese in sunflower (*Helianthus annuus L.*). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.54, n.26, p.10019-10025, 2006.

EMBRAPA. **Sistemas de Produção: Soja**. Disponível em: <http://www.cnpso.embrapa.br/producaosoja/SojanoBrasil.htm>. Acesso em: novembro, 2015.

GAZZIERO, D. L. P.; ADEGAS, F. S.; VOLL, E. Glifosato e a Soja Transgênica. **Circular Técnica**, 60. Londrina, PR, setembro, 2008.

GRESS, S.; LEMOINE, S.; SERALINE, G. E.; PUDDU, P. E. Glyphosate-Based Herbicides Potently Affect Cardiovascular System in Mammals: Review of the Literature. **Cardiovasc. Toxicology**, v. 15, p. 117-126, 2015.

GRIS, C. F. et al. Qualidade fisiológica e teor de lignina no tegumento de sementes de soja convencional e transgênica RR submetidas a diferentes épocas de colheita. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 34, n. 2, p. 374-381, 2010.

JÚNIOR, O. P. de A.; dos SANTOS, T. C. R.; BRITO, N. M.; RIBEIRO, M. L. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova**, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

KAMIZAKE, N. K. K.; NOVACKI, C.; ZAIA, D. A. M.). Determinação de proteínas e lipídios totais, umidade, cinzas, macro (Ca, Mg, K) e microelementos (Fe, Cu, Mn, Zn) em cultivares de soja [Glycine Max (L.) Merrill] não-transgênicas e transgênicas. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 27, n. 2, p. 175-181, 2006.

KLEBA, J. B. **Riscos e benefícios de plantas transgênicas resistentes a herbicidas: o caso da soja RR da Monsanto**. CC&T. v.15, n.3, p. 9-42, 1998 apud ABREU; MATTA; MONTAGNER, 2008.

KWIATKOWSKAL, M.; JAROSIEWICZ, P.; MICHALOWICZ, J.; KOTER, M. M.; HURAS, B.; BULOWSKAL, B. The Impact of Glyphosate, Its Metabolites and Impurities on Viability, ATP Level and Morphological changes in Human Peripheral Blood Mononuclear Cells. **Plos One**, v. 9, 2016.

LIMA, W.F.; et al. Interação genótipo-ambiente de soja convencional e transgênica resistente a glifosato, no Estado do Paraná. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.43, n.6, p.729-736, 2008.

MA, J.; LI, X. Alteration in the cytokine levels and histopathological damage in common carp induced by glyphosate. **Chemosphere**, v. 128, p. 293-209, 2015.

MAREGA FILHO, M.; DESTRO, D.; MIRANDA, L. A.; SPINOZA, W A.; CARRÃO-PANIZI, M. C.; MONTALVÁN, R. Relationships among oil content, protein content and seed size in soybeans. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v.44, n.1, p.23-32, 2001.

MARTINS, A. L. **Caracterização química de genótipos de soja para consumo humano**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Agronomia) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2003.

MENEGATTI, A.L.A.; BARROS, A.L.M. Análise comparativa dos custos de produção entre soja transgênica e convencional: um estudo de caso para o Estado do Mato Grosso do Sul. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 45, n. 1, p.163-183, 2007.

MIYASAKA, S.; MEDINA, J. C. **A soja no Brasil**. Campinas: Instituto de Tecnologia de Alimentos. 1977. 1062 p.

MONSANTO COMPANY. Mitos e Verdades sobre o Glifosato – ©2002-2015. Disponível em <http://www.monsanto.com/global/br/produtos/pages/mitos-verdades-glifosato.aspx>. Acesso em 07-11-2016.

MOREIRA, M. G. **Soja – Análise da Conjuntura Agropecuária**. SEAB – Secretaria de Estado da Agricultura e do Abastecimento. DERAL - Departamento de Economia Rural, 2014.

NEUMANN, G. et al. Relevance of glyphosate transfer to non-target plants via the rhizosphere. **Journal for Plant Disease and Protection**, v.20, p.963-969, 2006.

PEGORIM, J. **Aquilo era um furacão: Catarina (2004 - 2014)**. Clima Tempo. 27/03/2014. Disponível em: <http://www.climatempo.com.br/noticias/216241/aquilo-era-um-furacao-catarina/>. Acesso em: dezembro, 2015.

PIETROBON, C. B.; SENEM, J. V. Avaliação dos efeitos toxicológicos do herbicida glifosato sobre o estômago de ratos Wistar machos. **Cultivando o Saber**, v. 8, n. 2, p. 172-183, 2015.

Regulatory Toxicology And Pharmacology. 31, pág.117–165, 2000. Disponível em: <http://www.idealibrary.com> on. Acesso em 07-11-16.

SANTOS, J. B.; et al. Avaliação de formulações de glifosato sobre soja Roundup Ready. *Planta Daninha*, v.25, n.1, p.165-171, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S010083582007000100018&script=sci_arttext&tlng=in>. Acesso em 31-10-2016.

SBARDELOTTO, A.; LEANDRO, G. V. Escolha de cultivares de soja com base na composição química dos grãos como perspectiva para maximização dos lucros nas indústrias processadoras. **Ciência Rural**, v. 38, n. 3, p. 614-619, 2008.

SERRA, et al. Influência do glifosato na eficiência nutricional do nitrogênio, manganês, ferro, cobre e zinco em soja resistente ao glifosato. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.41, n.1, p.77-84, jan, 2011.

THONGPRAKAIKANG, S.; THIANANAWAT, A.; RANGKADILOK, N.; SURIVO, T.; SATAVAVIVAD, J. Glyphosate induces human breast cancer cells growth via estrogen receptors. **Food and Chemical Toxicology**, v. 59, p. 129-136, 2013.

WILLIAMS, G. M.; KROES, R.; MUNRO, I. C. Safety Evaluation and Risk Assessment of the Herbicide Roundup1 and Its Active Ingredient, Glyphosate, for Humans. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 31, p. 117-165, 2000.

YAMADA, T.; CASTRO, P. R. de C. e. Efeitos do glifosato nas plantas: implicações fisiológicas e agronômicas. **Encarte de informações agronômicas**, nº 119 – setembro/2007.

ZABLOTOWICZ, R.M.; REDDY, K.N. Nitrogenase activity, nitrogen content, and yield responses to glyphosate in glyphosate-resistant soybean. **Crop Protection**, v.26, p.370-376, 2007.

ZOBIOLE, L.H.S. et al. Effect of glyphosate on symbiotic N₂ fixation and nickel concentration in glyphosate resistant soybeans. **Applied Soil Ecology**, v.44, p.176-180, 2010a.