

Um novo procedimento para detecção de glifosato em águas ambientais e de consumo humano via Espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier.

MATHEUS HENRIQUE AUGUSTO, ALEXANDRE CESTARI

¹ Graduando em Tecnologia de Biocombustíveis, Bolsista PIBIDFSP, IFSP, Câmpus Matão, Matheus_augustoo@live.com

² Docente, IFSP, Câmpus Matão, alexandre.cestari@ifsp.edu.br

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.06.04.00-6 Química Analítica

Apresentado no

10º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP

27 e 28 de novembro de 2019- Sorocaba-SP, Brasil

RESUMO

O glifosato tornou – se o pesticida mais comum no mundo. Esse herbicida tem várias aplicações para controle de plantas daninhas e vegetação, seu uso em 2017 esteve por volta de 1,35 milhões de toneladas. Já a sua toxicidade aguda em relação aos humanos é relativamente baixa, mas sua carcinogenicidade é muito controversa.

É apresentado um novo método analítico utilizando a Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, sua faixa de radiação do infravermelho, no espectro eletromagnético, ocorre na faixa entre o visível e micro-ondas. Esse método analítico foi derivado do método tradicional, onde utiliza – se a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência acoplado com Espectrometria de Massas (UHPLC-ESI-MS). Juntamente com derivatizante Carbamato de 6-aminoquinolyl-N-hidroxisuccinimida (AQC), com uma solução tampão de borato que está incluída no kit de derivatização. Para análise de glifosato em amostras de águas ambientais.

Utiliza – se a linearidade do método, analisando – se quinze soluções padronizadas em triplicata, na faixa de 0,005 a 1,0 mg/L, para que haja a validação do método proposto. Juntamente com outras técnicas analíticas de repetibilidade, reprodutibilidade, cálculo da média, desvio padrão e porcentagem do desvio padrão.

PALAVRAS-CHAVE: UHPLC, Herbicida, Análise, FTIR, Método, Eficiência

A new procedure for glyphosate detection in environmental and human waters via Fourier-transform infrared spectroscopy.

ABSTRACT: Glyphosate has become the most common pesticide in the world. This herbicide has several applications for weed and vegetation control, its use in 2017 was around 1.35 million tons. Its acute toxicity to humans is relatively low, but its carcinogenicity is very controversial.

A new analytical method is presented using Fourier Transform Infrared Spectroscopy, its infrared radiation range in the electromagnetic spectrum occurs in the range between visible and microwave. This analytical method was derived from the traditional method, using Mass Spectrometry Coupled High Performance Liquid Chromatography (UHPLC-ESI-MS). Together with a 6-aminoquinolyl-N-hydroxysuccinimide (AQC) carbamate derivatizer, with a borate buffer solution that is included in the derivatization kit. For glyphosate analysis in environmental water samples.

The linearity of the method is used, analyzing fifteen standard solutions in triplicate, ranging from 0.005 to 1.0 mg / L, to validate the proposed method. Along with other analytical techniques of repeatability, reproducibility, averaging, standard deviation and percentage of standard deviation.

KEYWORDS: UHPLC, Herbicide, Analyze, FTIR, Method, Efficiency

INTRODUÇÃO

Gifosato (N- (fosfometil) glicina), é um herbicida organofosforoso de amplo espectro, não seletivo, pós-emergente. Ele é usado em várias aplicações para controle de plantas daninhas e vegetação, e se tornou o pesticida mais comum em todo o mundo (Global Industry Analysts Inc).

O glifosato é uma pequena molécula com três grupos funcionais polares (grupos carboxila, amino e fosfonato) e comporta-se como uma molécula anfotérica. O glifosato é altamente polar e muito solúvel em água e é fortemente sorvido para componentes do solo, como argila, óxidos de ferro e substâncias húmicas (Borggaard, O.K., Gimsing A.L, 2008). (Mazzetti, M, 2015)

Estas características favorecem o transporte para a água superficial via escoamento. Como consequência de seu uso disseminado, este herbicida é classificado entre as moléculas orgânicas frequentemente detectadas e rios, e geralmente excede o padrão europeu para água potável (0,1 g / L). (Montgomery, J.H, 2000).

Cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas (LC-MS / MS) é atualmente o método escolhido com maior frequência para analitos polares devido à sua alta seletividade e sensibilidade. Usando LC – MS / MS, a derivatização é frequentemente necessária para reduzir as características polares dos analitos e permitir uma boa separação cromatográfica (Hanke, I., Singer H., Hollender. J, 2008)

A aplicação de técnicas de preparação de amostras (transmissão e reflexão) para análise por espectroscopia no infravermelho médio (MIR) (4000 a 666 cm⁻¹) com transformada de Fourier (FTIR), é uma boa prática para avaliação mais completa dos materiais, ou seja, análise do interior e superfície (Evora, M.C, Gonçalves, O. L, 2002).

Portanto, diante da possibilidade de utilização destes recursos, disponíveis em nosso laboratório IFSP, Campus Matão, ou seja, um sistema espectrométrico com ampla faixa espectral incluindo acessórios de análise de superfície (FTIR), o trabalho tem como objetivo propor um novo método de análise e a sua validação de glifosato em águas residuais, utilizando – se de conhecimentos do UHPLC.

MATERIAL E MÉTODOS

Previamente as vidrarias utilizadas foram lavadas com detergente neutro e ambientada com álcool absoluto.

O padrão de calibração de glifosato foi preparado por diluição, com o auxílio de um balão volumétrico de 1000 mL do padrão composto em água. Todas as soluções padrão foram armazenadas em balões de 100 mL.

Preparo da solução estoque

Foram preparadas as seguintes concentrações de glifosato para solução estoque 50 mg e 100 mg.

Preparou-se uma solução estoque de 50 mg, com o auxílio de uma micropipeta dissolveu – se 100 µL de glifosato e completando o restante do balão com água destilada até aferir o menisco. Esse procedimento foi feito para as outras concentrações de glifosato.

Análise dos padrões

Para analisar os padrões, pegou – se béquero de 50 mL, previamente limpo e ambientado para colocar a amostra e levar até a sonda do FTIR, Utiliza – se o software Result Operation, e TQ Analyst, para calibração da curva analítica. As análises foram feitas em triplicatas. Entre os dias, semanas e meses foram feitos a curva de calibração. Para a análise de água potável foram utilizadas amostras de 4 garrafas de água comercial e foi coletado amostras de água da IFSP, campus Matão. Para análise de água ambientais foram coletados, do rio São Lourenço, Lago, Pedreira.

Equação:

$$C1.V1 = C2.V2$$

em que,

C1 – Concentração 1

V1 – Volume 1

C2 – Concentração 2

V2 – Volume 2

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{N}$$

Em que,

\bar{X} – Média

Σ - Somatória

X_i – número de termos

N – Número total de termos

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 1: Referente a análises de calibração da curva analítica do glifosato

Análises do dia 15 03 2019			
Padrão (mg.L ⁻¹)	Média (mg.L-1)	Desvio Padrão (mg.L-1)	Porcetagem do Desvio Padrão (%)
1	0,996666667	0,047258156	4,74162103
0,75	0,755	0,007071068	0,936565273
0,5	0,49	0,02	4,081632653
0,25	0,26	0,017320508	6,661733875
0,1	0,12	0,017320508	14,43375673
0,05	0,045	0,007071068	15,71348403
Análises do dia 21 03 2019			
0,07	0,070333	0,001155	1,641754
0,06	0,059667	0,002517	4,217785
0,05	0,049667	0,001528	3,075554
0,04	0,039333	0,003215	8,172585
0,03	0,029667	0,001528	5,148961
0,02	0,022333	0,000577	2,58515
0,01	0,009333	0,001155	12,37179
0,005	0,04	0,001	2,5
Análises do dia 01 04 2019			
0,09	0,061	0,001	1,6396443
0,08	0,0786667	0,0015275	1,9417694
0,07	0,0695	0,0021213	3,0522595
0,06	0,061	0,001	1,6393443
0,05	0,049	0,0014142	2,8861501
0,04	0,04	0,0017321	4,330127

Tabela 2: Análise de água utilizando a curva de calibração

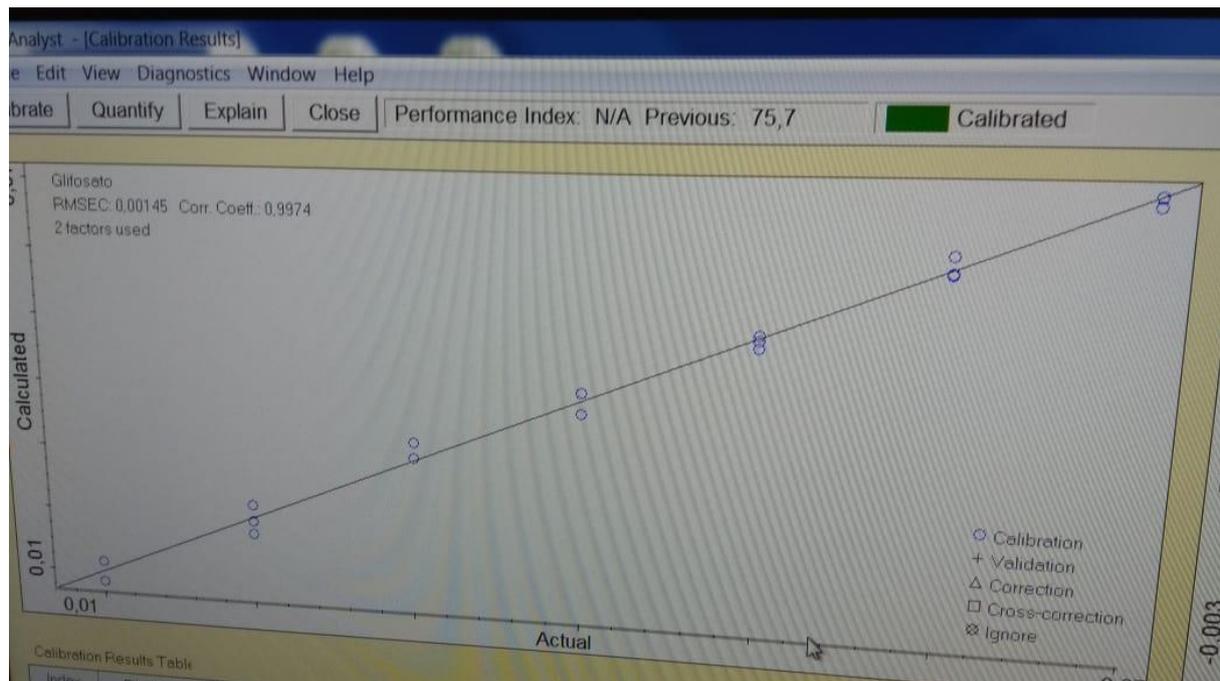
Análises da água do dia 28 03 2019			
Fonte	Média (mg. L-1)	Desvio Padrão (mg. L-1)	Porcetagem do Desvio Padrão (%)
Bebedouro Biblioteca	0,053333	0,001414	2,65165
Bebedouro Masculino	0,046	0,001414	3,074377

água sala dos técnicos	0,049	0,002828	5,7723
Bebedouro feminino	0,0485	0,000707	1,457952
Bebedouro Primeiro Andar	0,051667	0,005774	11,17452
Bebedouro Térreo	0,0535	0,000707	1,321695
Bebedouro Estufa	0,0475	0,000707	1,488646
água Bonafonte	0,047333	0,001155	2,439508
água Crystal	0,0525	0,002121	4,04061
água Nestle	0,034	0,002828	8,318903
água Destilada	0,0215	0,001768	8,222172
Análises da água do dia 04 04 2019			
Bebedouro do lab analítica	0,025833333	0,005036533	19,49625755
água Bonafonte	0,0235	0,003166667	13,4751773
água Crystal	0,025	0,003224903	12,8996124
água Nestle	0,02266667	0,004926121	21,73288612
água laboratório Bioquímica	0,023833333	0,005307228	22,26808857
água Torneira Matheus	0,02116667	0,004956477	23,41642792
água Destilada	0,0186	0,00522494	28,0910763
água Milli-Q	0,02248571	0,002149197	9,582406878

Figura 1: Balão Volumétrico com as diluições do glifosato



Figura 2 Calibração da curva analítica



Os resultados foram obtidos através de várias curvas de calibrações, houve variações até a estabilização do método e da solução padrão, entretanto após a sua estabilização ocorreu a padronização do método analítico e cálculo da sua média, desvio padrão e porcentagem da média, como indica nas tabelas 1 e 2 acima.

O método ao longo do tempo mostrou-se eficaz e eficiente com um rápido preparo se for comparado com os métodos convencionais.

CONCLUSÕES

O método proposto obteve sucesso, contudo no começo houve bastante variações, nota-se que o trabalho na faixa do limite de sensibilidade do equipamento. O padrão de 0,005 mg/L foi descartado, pois estava muito abaixo da sensibilidade, os demais pontos foram mantidos. Ao longo de meses de teste e calibração do equipamento observou-se que o padrão foi mantido no teste de repetibilidade e reprodutibilidade. O equipamento mostrou-se ser altamente eficiente. Com um procedimento rápido e fácil é uma das principais vantagens desse método.

AGRADECIMENTOS

Inserir após as conclusões, de maneira sucinta. Se o projeto for financiado por alguma agência de fomento, citar a fonte. (Times New Roman, 11, Justificado).

REFERÊNCIAS

- Global Industry Analysts Inc., Glyphosate - Market Analysis, Trends, and Forecasts, n.d.
- J.V. Tarazona, D. Court-Marques, M. Tiramani, H. Reich, R. Pfeil, · Frederique Istace, F. Crivellente, Glyphosate toxicity and carcinogenicity: a review of the scientific basis of the European Union assessment and its differences with IARC, Arch. Toxicol. 91 (1962) 2723–2743, <http://dx.doi.org/10.1007/s00204-017-1962-5>.
- PPDB, Glyphosate, Pestic. Prop. DataBase, 2017 (accessed May 10, 2018) <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/373.htm>.

O.K. Borggaard, A.L. Gimsing, Fate of glyphosate in soil and the possibility of leaching to ground and surface waters: a review, *Pest Manag. Sci.* 64 (2008)441–456, <http://dx.doi.org/10.1002/ps.1512>.

M. Mazzetti, Water monitoring program : LC-HRMS method for glyphosate analysis, in: *Acqua – Innovazioni Strum, Metodol. Appl. a Tutela Dell'oro Blu*(2015).

J.H. Montgomery, *Agrochemicals Desk Reference*, CRC Press, 2000.

W.H.J. Beltman, H.J.J. Wieggers, M.L. de Rooy, A.M. Matser, Runoff of Amitrol, Atrazine and Glyphosate from Hard Surfaces: Sampling and Model Simulation, *Alterra Report 319* (2001).

F. Botta, G. Lavison, G. Couturier, F. Alliot, E. Moreau-Guigon, N. Fauchon, B. Guery, M. Chevreuil, H. Blanchoud, Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems, *Chemosphere*.(2009), <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.05.008>.

L. Carretta, et al., A new rapid procedure for simultaneous determination of glyphosate and AMPA in water at sub $\mu\text{g/L}$ level, *J. Chromatogr. A* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.04.047>