

ANÁLISE DE GLIFOSATO EM AMOSTRAS DE ÁGUA

DETERMINAÇÃO DA PRESENÇA DO PRINCÍPIO-ATIVO MAIS UTILIZADO MUNDIALMENTE NA COMPOSIÇÃO DE AGROTÓXICOS EM AMOSTRAS DE ÁGUA PRÓXIMAS DE ÁREAS DE CULTIVO

Autoras: Barbosa, Ana Clara (anaclarabtosta@gmail.com); Yamamoto, Luisa (luisa.byamamoto@gmail.com); Garcia, Nicole (nicolegarcia123@gmail.com); Marques, Priscilla (primvas2001@gmail.com); Rossetti, Caroline (carolinespag.rossetti@gmail.com); Soares, Nina Rosa (ninarosa31@gmail.com);

Orientadoras: Matias, Alexandra Maria Monteiro de Souza (alexandra.matias@etep.com.br); Onaga, Helena (etep.coordenacao@gmail.com); Cunha, Edna Gomes Lopes da (ednacunha46@gmail.com);

Escola: ETEP - Escola Técnica de Paulínia

Cidade: Paulínia

RESUMO:

A utilização de agrotóxicos na agricultura brasileira é cada vez mais comum, mas não é realizada de forma segura, podendo levar à contaminação do solo, da água e da população. O Glifosato é um herbicida, um dos mais vendidos mundialmente. É utilizado nas culturas de arroz, café, cana-de-açúcar, milho, pastagem, soja, sorgo e trigo, e está classificado como provável cancerígeno pela IARC (Agência Internacional de Pesquisa em Câncer). A proposta do presente trabalho é apresentar métodos de análise quantitativa de glifosato na água, haja vista sua larga utilização na agricultura e as consequências de seu uso desenfreado.

Palavras chave: Água; Concentração; Glifosato;

ABSTRACT:

The use of pesticides in Brazilian agriculture is increasingly common, but it is not done safely, which may lead to soil, water and population contamination. Glyphosate is one of the most sold herbicide worldwide. It is used in rice, coffee, sugar cane, corn, pasture, soy, sorghum and wheat crops, and it is classified as a possible carcinogenic by IARC (International Agency for Research on Cancer). The purpose of this paper is to present methods for quantitative analysis of glyphosate in water samples, considering its wide use in agriculture and the consequences of its unbridled use.

Key words: Water, Concentration, Glyphosate;

INTRODUÇÃO TEÓRICA

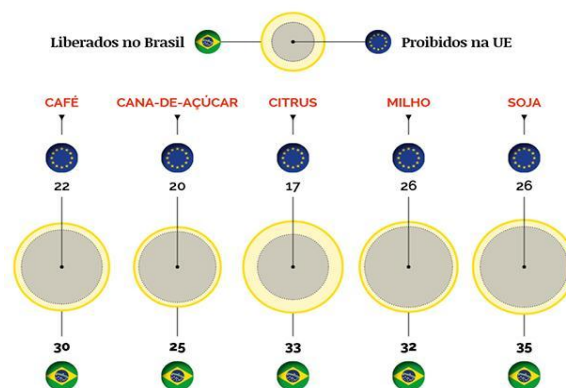
A análise de água se faz importante uma vez que, como é utilizada em diversas atividades e se apresenta como essencial para a vida deve-se certificar se seus componentes e suas determinadas concentrações podem trazer malefícios tanto para o ser humano, quanto para o ambiente que o rodeia. Vinculado a isso, tem se a necessidade de controle de concentração e utilização de

agrotóxicos tanto para as consequências do consumo humano, quanto para os impactos no solo, na fauna e nas águas. De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, agrotóxicos são produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos utilizados nos setores de produção, armazenamento e

beneficiamentos de ecossistemas e ambientes urbanos, hídricos e industriais.

Eles visam alterar a composição da fauna e flora, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos e, dessa forma, aumentar a produtividade de alimentos em escala global. Contudo, sabe-se que o uso descontrolado de agrotóxicos podem causar diversos danos ao meio ambiente e à saúde da população, atingindo desde os trabalhadores rurais, que têm contato direto diário com esses produtos, muitas vezes sem nenhum equipamento de segurança, até grandes parcelas da população de áreas urbanas. A intoxicação pelo contato com agrotóxicos pode ocasionar, por exemplo, tonturas, cólicas abdominais, náuseas, dificuldades respiratórias, tumores, irritações na pele e mucosas, desmaios, convulsões, infertilidade, problemas na produção de hormônios, má formação de fetos, quando a intoxicação se der em mulheres grávidas, podendo inclusive, levar o indivíduo à morte. Em relação ao impacto ambiental do uso de agrotóxicos, o IBGE afirma que esses produtos estão apenas atrás do esgoto não tratado no que diz respeito a contaminação de rios. Após sua aplicação em áreas rurais, esses pesticidas contaminam os solos e seguem seu percurso até atingir reservatórios hídricos subterrâneos, rios e lagos, afetando diversas espécies de plantas e animais.

Apesar de todas as indicações de impactos ambientais e à saúde causados pelo contato direto e/ou indireto com agrotóxicos, o Brasil é um dos países que possui menos restrições ao seu uso no agronegócio, tendo, inclusive, registrado mais 31 produtos em meio desse ano, sendo o país que mais admite o uso de pesticidas no mundo. A comparação entre a quantidade de agrotóxicos usados no Brasil por tipo de cultura e quantos são vetados na União Europeia é mostrada na Figura 1:



Fonte: Dados do Brasil são de 2017; os da União Europeia, de 2015

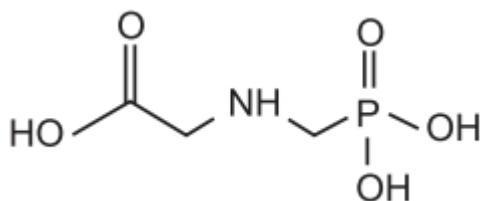
Fonte: <https://www.google.com/amp/s/noticias.uol.com.br/meio-ambiente/ultimas-noticias/redacao/2017/11/27/brasil-libera-quantidade-ate-5000-vezes-maior-de-agrotoxicos-do-que-europa.amp.htm>

O principal ingrediente ativo de diversos agrotóxicos usados em plantações é chamado glifosato, cuja presença está em 110 dos 169 defensivos agrícolas comercializados no Brasil. O uso de glifosato no país é liberada pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) que após uma avaliação toxicológica do produto, concluiu que não há evidências científicas que relacionem o agrotóxico em questão com a origem de câncer, mutações ou má formação de fetos. Entretanto países como os pertencentes à União Europeia, proibiram seu comércio e uso, tendo em vista suas evidências de carcinogenicidade tanto em animais quanto em humanos. A Anvisa também sugeriu recomendações para o uso desse produto, incluindo a proibição de sua venda em forma concentrada para uso doméstico. O órgão define como limite de exposição diária ao agrotóxico 0,1 mL/kg de massa corporal para o trabalhador rural que faz a aplicação do produto e 0,5 mL/ kg de massa corporal para a população no geral. Durante sua avaliação toxicológica, a Anvisa analisou 22 mil amostras de água e concluiu que 26% delas continham traços de glifosato e apenas 0,03% continham concentrações acima do limite indicado.

Faz-se necessário dizer que o agrotóxico em questão é o que na lei brasileira tem o maior limite para a presença em água. A professora de geografia da Universidade de São Paulo, Larissa Bombardi, acredita que relação da

proporção dessa margem se justifica por conta do peso econômico e político desse agrotóxico, já que é o mais vendido. Ela diz: “no caso do glifosato, é realmente difícil encontrar justificativa científica, parece ser mais uma decisão política e econômica”.

O glifosato foi criado na década de 1950 e ficou bastante famoso como princípio ativo a partir de 1970 com o desenvolvimento de um herbicida com uso de glifosato, desenvolvido pela empresa Monsanto. Sua fórmula molecular é apresentada da seguinte maneira: $C_3H_8NO_5P$. Já a estrutura de sua molécula pode ser observada na Figura 2:



Fonte: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000600019

Por ser um princípio ativo, o glifosato é composto por moléculas usadas na fabricação de produtos químicos, principalmente de herbicidas, na forma de controle de plantas daninha aplicados na folhagem das plantas, uma vez que ele bloqueia a absorção de nutrientes por elas, devido ao fato de inibir a produção de uma enzima utilizada pelas plantas invasoras para realizar sua fotossíntese. Ademais, é utilizado pelas plantas como fonte de fósforo. O glifosato também é usado na forma de dessecante, uniformizando lavouras e antecipando colheitas.

Em geral, herbicidas compostos por glifosato não são aprovados para serem usados em ambientes aquáticos, entretanto com a sua aplicação nos solos há uma contaminação apreciável nos lençóis freáticos, e também nas águas superficiais. Dessa maneira a forma de vida aquática acaba sendo largamente afetada. Estudos já realizados e outros ainda em andamento apontam que os anfíbios possuem uma sensibilidade maior quando comparados com os demais seres presentes nesse âmbito.

METODOLOGIA

Existem diversos métodos que podem ser utilizados na análise de glifosato em água. Dois deles serão descritos e comparados neste trabalho: Espectrofotometria UV-vis e Cromatografia Líquida de Alta Eficiência. Eles se diferenciam em seu custo, seu limite de detecção, sua instrumentação, como também em seu impacto no meio ambiente.

A técnica por meio da Cromatografia de Alta Eficiência (CLAE, e em inglês HPLC - High Performance Liquid Chromatography) é empregada pelo fato que o glifosato tem como característica uma alta polaridade e baixa volatilidade. Sendo que esta técnica tem a capacidade de realizar separações e análises quantitativas de uma grande quantidade de compostos presentes em vários tipos de amostras, em poucos minutos, com alta resolução, eficiência e sensibilidade.

Já a Espectrofotometria UV-vis pode ser utilizada pois por meio dela, é possível a construção de uma curva analítica, que permita a determinação de concentração de certa substância em uma amostra. Isso se dá através da comparação do comprimento de onda que ela emite com os resultados de concentrações já conhecidas.

Método I - Espectrofotometria UV-vis

MATERIAIS

- HPLC/UV-vis
- balões volumétricos
- filtro de seringa de membrana de 0,45µm de diâmetro
- pHmetro

REAGENTES

- Ácido fosfórico
- Herbicida (glifosato)

PROCEDIMENTOS

- 1) Preparação das amostras para a realização da curva analítica

- a partir de uma solução-mãe feita com o herbicida realizar amostras de concentrações equivalentes a: 0,25 ppm; 0,5 ppm; 0,75 ppm; 1 ppm e 1,25 ppm
- acidificar cada amostra até o pH 2,0
- realizar a filtração através de um filtro de seringa com membrana de 0,45µm de diâmetro
- Injetar a alíquota no HPLC/UV-vis

2) Análise da amostra selecionada

- Acidificar as amostras com ácido fosfórico (H₃PO₄) até atingir o pH igual a 2,0
- Realizar a filtração através de um filtro de seringa com membrana de 0,45µm de diâmetro
- Injetar a alíquota no HPLC/UV-vis

Outras técnicas mais econômicas vêm sendo estudadas, para permitir a análise do herbicida e possibilitar seu controle e, assim, evitar o uso acima do permitido pela Anvisa. A espectrofotometria é uma das técnicas estudadas, mas ainda é pouco utilizada, já que também necessita da presença de um cromóforo para a sua realização. A análise com o Espectrofotômetro de UV-visível tem capacidade máxima de detecção de 1,1µg/L.

CONCLUSÃO

A análise de glifosato é de extrema importância, devido sua ampla utilização na agricultura, e, principalmente, pelas consequências para a saúde e para o meio ambiente quando usado de forma descontrolada. A continuidade dos estudos de métodos de análise alternativa, mais econômicos, faz-se necessária, haja vista a necessidade de fiscalização da concentração do glifosato na água, para evitar consequências drásticas nas condições ambientais e humanas. Além de métodos mais econômicos, é primordial pensar em técnicas que se encaixam na conhecida Química Verde, de forma que o impacto causado pelas análises, como por exemplo dejetos gerados e consumo de substâncias tóxicas em grande escala, sejam minimizados.

3) Construir a curva analítica a partir dos resultados obtidos, de forma a determinar a concentração do herbicida na amostra em questão.

DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A técnica mais utilizada para determinar a concentração de glifosato é a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), devido à sua agilidade, precisão e alta sensibilidade. Contudo, sua utilização é dificultada pelo alto custo do equipamento e dos reagentes, já que a amostra precisa ser previamente tratada com reações de derivação devido à elevada polaridade da molécula e ausência de cromóforo. Seu limite de detecção, de acordo com o Serviço Geológico dos Estados Unidos é 0,08µg/L.

A difusão dos resultados dessas análises também permitirá a popularização e conscientização a respeito do uso de agrotóxicos no Brasil.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaríamos de agradecer às nossas famílias, pelo apoio e incentivo que sempre nos ofereceram,

aos integrantes do grupo, pela colaboração e dedicação, aos nossos professores pela disponibilidade e a todos os funcionários da Escola Técnica de Paulínia que sempre proporcionaram um ambiente propício para o melhor desempenho e desenvolvimento de todas nossas atividades.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

MORELO DA SILVA, BRUNO. **Desenvolvimento de metodologia simples, rápida e sem etapa de clean-up para determinação de glifosato em amostras ambientais de água e solo por HPLC/UV-VIS.** Dissertação (Mestrado em Ciências- Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. 2009.

Glifosato. Disponível em:
<https://www.ecycle.com.br/6070-glifosato.html> Acesso em: 21/06/2019.

Você bebe Agrotóxicos?. Disponível em:
<https://portrasdoalimento.info/agrotoxico-na-agua/>
Acesso em: 21/06/2019.

Agrotóxicos. Disponível em:
<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/agrotoxicos>

Glifosato: Por que a Anvisa propõe manter liberada a venda do agrotóxico mais usado no Brasil. Disponível em: <https://www.bbc.com/portuguese/geral-47374656>
Acesso em: 21/11/2019

ANNET, R.; HABIBI, H. R.; HONTELA, A. **Impact of glyphosate and glyphosate-based herbicides on the freshwater environment.** *J. Appl. Toxicol.*, v. 34, n. 5, p. 458-479, 2014.

“Coquetel com 27 agrotóxicos foi achado na água de 1 em cada 4 municípios. Disponível em:
<https://portrasdoalimento.info/2019/04/15/coquetel-com-27-agrotoxicos-foi-achado-na-agua-de-1-em-cada-4-municipios/> Acesso em 22/11/2019.

Após votação, uso de Glifosato fica proibido na União Europeia a partir de 30 junho. Disponível em:
<http://www.saude.ufpr.br/portal/observatorio/noticias/apos-votacao-uso-de-glifosato-fica-proibido-uniao-europeia-a-partir-de-30-de-junho/>

Glyphosate herbicide residue determination in samples of environmental importance using spectrophotometric method. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409005627?via%3Dihub>

Silva, Aline S. et al. Determination of Glyphosate in Water Samples by Multi-pumping Flow System Coupled to a Liquid Waveguide Capillary Cell. *Analytical Sciences*. Tokyo: Japan Soc Analytical Chemistry, v. 27, n. 10, p. 1031-1036, 2011. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/26113>>.