



Alternativa para detecção do herbicida 2,4 D via espectrofotometria

Natana Schmachtenberg¹, Eliane Pereira dos Santos²

¹ Universidade Federal de Santa Maria (Natana_2005@yahoo.com.br)

² Universidade Federal de Santa Maria (elianeps@ufsm.br)

Resumo

O uso de espectrofotometria consiste no uso de luz para medir concentrações de espécies químicas. Qos espectros de substâncias se superpõem é possível utilizar o método dos mínimos quadrados para interpretar o espectro de uma mistura desconhecida. Para isso, inicialmente determina-se a absorbância de cada um dos padrões em diferentes comprimentos de onda. foram feitas as determinações necessárias para utilizar a Ferramenta SOLVER do Excel. Para isso, foram escolhidos 5 comprimentos de onda, determinando nestes os três diferentes compostos (2,4-D, 2,4 Diclorofenol e Fenol) primeiramente separados e depois foi medida a absorbância da mistura dos mesmos. Após foi feito no Excel uma planilha onde foram determinadas: a absortividade molar dos componentes, as absorbâncias calculadas com as concentrações propostas, o quadrado da diferença entre os valores calculados e os valores obtidos de absorbância e feita a soma desses valores. Então foi usada a Ferramenta SOLVER. porém ao utilizar o SOLVER o mesmo acusou “erro de estagnação” (passou do limite máximo de interações possíveis) e os valores das concentrações obtidas pelo método não condiziam com as reais concentrações utilizadas. Neste trabalho verificou-se que a sobreposição das absorbâncias dos compostos pode ter interferido na determinação da concentração remanescente de 2,4-D por espectrofotometria UV/Vís.

Palavras-chave: Herbicida. Espectrofotometria.

Área Temática: Química Ambiental.

Alternative for 2,4 D herbicide detection via spectrophotometry

Abstract

The use of spectrophotometry consists in the use of light to measure concentrations of chemical species. When the overlapping substance spectra it is possible to use the least squares method to interpret the spectrum of an unknown mixture. For this, the absorbance of each of the patterns at different wavelengths is initially determined. the necessary determinations were made to use the Excel SOLVER Tool. For this, 5 wavelengths were chosen, determining in them the three different compounds (2,4-D, 2,4-Dichlorophenol and Phenol) first separated and then the absorbance of the mixture thereof was measured. After a spreadsheet was drawn up in Excel, the molar absorptivity of the components, the calculated absorbances at the proposed concentrations, the square of the difference between the calculated values and the absorbance values were determined, and the sum of these values was calculated. Then the SOLVER Tool was used. however, when using SOLVER, it accused the "stagnation error" (it exceeded the maximum limit of possible interactions) and the values of the concentrations obtained by the method did not correspond to the actual concentrations used. In this work it was verified that the overlap of the absorbances of the compounds may have interfered in the determination of the remaining concentration of 2,4-D by UV / Vis spectrophotometry.

Key words: Herbicide. Spectrophotometry.

Theme Area: Environmental Chemistry



1 Introdução

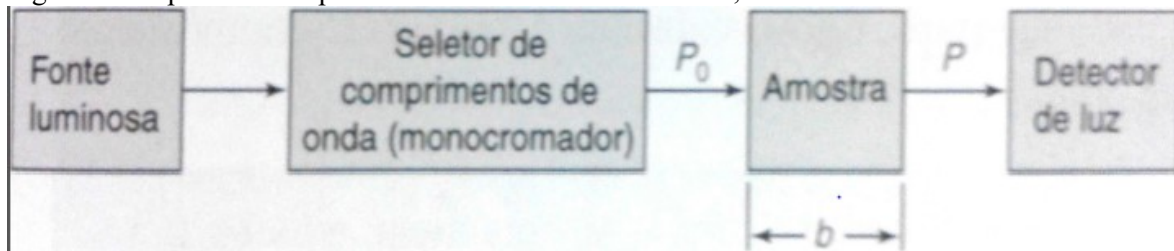
Muitos são os métodos analíticos pelos quais se pode fazer a identificação e quantificação do ácido 2,4 Diclorofenoxiacético em solo, água, cereais, frutas e outras matrizes. Dentre eles, os que envolvem a cromatografia gasosa com detecção por captura de elétrons (CG/DCE) são os mais utilizados, pois possuem elevada sensibilidade, mas a amostra deve passar previamente pela etapa de derivatização (SBANO, 2013) devido a elevada polaridade do composto.

A Cromatografia Líquida (CL) é um método mais rápido e simples, pois não necessita de derivatização da amostra, bem como permite a determinação simultânea do herbicida e dos subprodutos oriundos de sua degradação, sendo estes apresentados em gráficos que separam cada composto em diferentes tempos de detenção e alturas de picos. Esta é a grande vantagem da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência – CLAE, a identificação de vários compostos em matrizes como: alimentos, solo, água, fármacos, dentre outras (SBANO, 2013).

O uso de espectrofotometria consiste no uso de luz para medir concentrações de espécies químicas. Na figura 1, tem-se um modelo de como que são realizadas as determinações por espectrofotometria, onde a luz atravessa um prisma (neste caso um monocromador), para que se possa selecionar o comprimento de onda desejado. A luz (com uma energia radiante) atinge uma amostra de espessura “ b ” e a energia radiante do feixe sai do outro lado da amostra, parte desta pode ser absorvida pela amostra (HARRIS, 2005).

A transmitância é a fração de luz que passa pela amostra, e o que não passa é a absorbância, sendo esta diretamente proporcional à concentração. Através da Lei de Beer, é possível determinar a absorvidade molar da substância, a qual indica a quantidade de luz que é absorvida num determinado comprimento de onda por esta substância (HARRIS, 2005).

Figura 1 – Experimento espectrofotométrico. Fonte: HARRIS, 2005.



Segundo Harris (2005), quando os espectros se superpõem é possível utilizar o método dos mínimos quadrados para interpretar o espectro de uma mistura desconhecida. Para isso, inicialmente determina-se a absorbância de cada um dos padrões em diferentes comprimentos de onda.

Partindo-se das concentrações dos padrões e do caminho óptico [cubeta (b)] de 1 cm, é possível obter a absorvidade molar dos componentes (em cada comprimento de onda), através da Lei de Beer, conforme a Equação 1, em que A_{xs} corresponde a absorbância do padrão e $(X)s$ é a concentração do mesmo.

$$\epsilon X = \frac{A_{xs}}{b(X)s} \quad (1)$$

Determina-se ainda a absorbância da mistura (A_m) nos diferentes comprimentos de onda, a qual corresponde a soma das absorbâncias dos componentes, representada pela



Equação 2. Porém, os valores de X e Y, não estão definidos, pois são desconhecidas as concentrações de cada componente na mistura. Devido a isso, propõem-se valores de concentrações para os mesmos, conforme a Equação 3.

$$Am = \epsilon_{xb}(X) + \epsilon_{yb}(Y) \quad (2)$$

$$Acalc = \epsilon_{xb}(X)_{proposta} + \epsilon_{yb}(Y)_{proposta} \quad (3)$$

Após obter-se os valores da absorvância calculada (Acalc) da mistura, calcula-se o valor quadrado da diferença entre os valores calculados e os valores medidos de absorvância da amostra (Am), conforme a Equação 4.

$$(Acalc - Am)^2 \quad (4)$$

A Figura 2, ilustra a planilha eletrônica do Excel feita por Harris (2005). Esta ainda possui uma ferramenta chamada de SOLVER, a qual faz a minimização do valor da soma dos quadrados, por meio da variação das concentrações de X e Y propostas.

Figura 2 - Planilha eletrônica usando a ferramenta SOLVER para analisar a mistura. Fonte: Harris (2005).

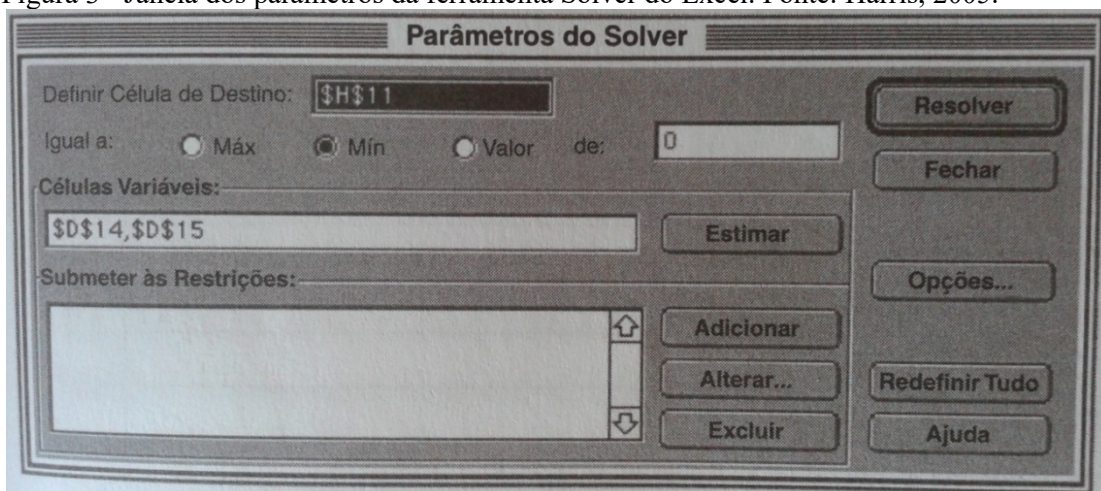
	A	B	C	D	E	F	G	H
1	Análise de uma Mistura Quando Temos Mais Pontos de Dados do que Componentes na Mistura							
2				Medido				
3				Absorvância			Absorvância	
4	Comprimento	Absorvância do Padrão:		da Mistura	Absortividade Molar		Calculada	
5	de Onda	Titânio	Vanádio	Am	Titânio	Vanádio	Acalc	[Acalc-Am] ²
6	390	0,895	0,326	0,651	678,0	172,5	0,8505	3,981E-02
7	430	0,884	0,497	0,743	669,7	263,0	0,9327	3,597E-02
8	450	0,694	0,528	0,665	525,8	279,4	0,8051	1,963E-02
9	470	0,481	0,512	0,547	364,4	270,9	0,6353	7,796E-03
10	510	0,173	0,374	0,314	131,1	197,9	0,3289	2,233E-04
11							soma =	1,034E-01
12	Padrões		Concentrações na mistura					
13	[Ti](M) =		(a serem determinadas pela ferramenta Solver)					
14	0,00132		[Ti] =	0,001000				
15	[V](M) =		[V] =	0,001000				
16	0,00189							
17	Caminho óptico		E6 = B6/(\$A\$19*\$A\$14)					
18	(cm) =		F6 = C6/(\$A\$19*\$A\$16)					
19	1,000		G6 = E6*\$A\$19*\$D\$14 + F6*\$A\$19*\$D\$15					
20			H6 = (G6-D6) ²					

Para acessá-la, deve-se selecionar a célula do Excel correspondente a soma dos quadrados obtidos pela Equação 5, representados pela célula H11 da Figura 2, abrir o menu FERRAMENTAS e selecionar SOLVER. Após este processo, irá aparecer uma janela similar à apresentada na Figura 3, contendo os parâmetros do SOLVER, onde deve-se selecionar a célula de destino, opção Mín (Mínimo) e as células variáveis (são os parâmetros que irão variar durante o processo de minimização), que no exemplo de Harris (2005) estão representadas em D14 e D15.

Então, clica-se em RESOLVER e após um curto espaço de tempo, nas células selecionadas como variáveis anteriormente, o SOLVER irá colocar o valor da concentração correspondente a cada composto na mistura.



Figura 3 - Janela dos parâmetros da ferramenta Solver do Excel. Fonte: Harris, 2005.



2 Metodologia

Para as determinações das concentrações das alíquotas coletadas nos diferentes tempos reacionais foi utilizado um espectrofotômetro UV/Vís da Specord® 50 Plus da Analytikjena (Figura 4).

Inicialmente foram feitas as varreduras de todos os componentes que seriam utilizados no sistema Fenton (Peróxido de Hidrogênio, Sulfato Ferroso Heptahidratado, padrão do 2,4 Diclorofenoxiacético, Ácido Sulfúrico e Hidróxido de Sódio) (Figuras no Apêndice), limitando os comprimentos de onda entre 200 e 900 nm (faixa UV visível), para verificar através de suas faixas de absorbância, quais seriam os respectivos comprimentos de onda a serem utilizados para a detecção de cada composto.

Também foi realizada a varredura de dois prováveis subprodutos gerados ao longo da degradação do ácido 2,4 Diclorofenoxiacético: o 2,4 Diclorofenol e o Fenol, para identificar a presença destes ao longo do processo e também as interferências dos mesmos nas leituras das concentrações remanescentes de 2,4-D.

Após a determinação dos comprimentos de onda a serem usados, foi feita uma curva de calibração com o 2,4 D padrão nas concentrações de: 1; 2; 5; 10; 20 e 100 mg L⁻¹. Para todas as determinações espectrofotométricas foi utilizada cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico.

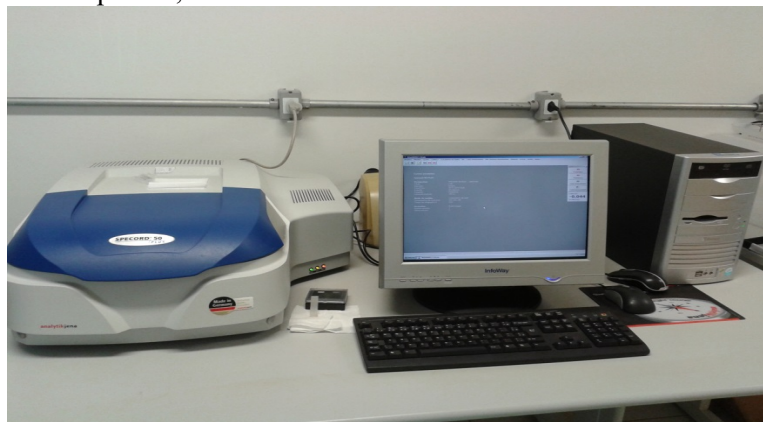
2.1 Tratamento Matemático

Seguindo a metodologia proposta por Harris (2005), foram feitas as determinações necessárias para utilizar a Ferramenta SOLVER do Excel. Para isso, foram escolhidos 5 comprimentos de onda, determinando nestes os três diferentes compostos (2,4-D, 2,4 Diclorofenol e Fenol) primeiramente separados e depois foi medida a absorbância da mistura dos mesmos.

Após foi feito no Excel uma planilha onde foram determinadas: a absortividade molar dos componentes, as absorbâncias calculadas com as concentrações propostas, o quadrado da diferença entre os valores calculados e os valores obtidos de absorbância e feita a soma desses valores. Então foi usada a Ferramenta SOLVER.



Figura 4- Espectrofotômetro UV/Vis da Specord® 50 Plus da Analytikjena disponível na UFSM campus de Frederico Westphalen, RS. Fonte: do autor.



3 Resultados e Discussão

Na figura 5 pode-se observar uma das tentativas de validar o método, porém ao utilizar o SOLVER o mesmo acusou “erro de estagnação” (passou do limite máximo de interações possíveis) e os valores das concentrações obtidas pelo método não condiziam com as reais concentrações utilizadas.

Nesta tentativa, as concentrações para os três compostos era de 20 mg L⁻¹ e da mistura correspondente a 6,66 mg L⁻¹, porém os valores que o SOLVER obteve foram de: 6,68 (Fenol), 11,90 (2,4 D) e 3,37 mg L⁻¹ (2,4 Diclorofenol).

Em outras tentativas foram feitos vários testes, como por exemplo: trocaram-se os comprimentos de onda escolhidos e para aumentar a precisão do método foram utilizados mais comprimentos de onda, como no exposto na figura 6, as unidades foram alteradas para mol L⁻¹, porém ainda assim, a ferramenta não apresentou os resultados esperados (os valores em vermelho indicam os valores que deveriam ser fornecidos pelo SOLVER em resposta às concentrações propostas).

Figura 5 – Planilha eletrônica utilizando o SOLVER. Fonte: do Autor.

comp onda	Abs do padrao				absortividade molar				
comp de onda	fenol	2,4 D	diclorofenol	abs da mistura	fenol	2,4 d	diclorofeno	abs calculada	Acalc-Am^2
250	0,0641	0,0175	0,0656	0,04	0,003205	0,000875	0,00328	0,042910834	8,47296E-06
265	0,2739	0,0449	0,0876	0,1333	0,013695	0,002245	0,00438	0,133062837	5,62461E-08
270	0,3442	0,0725	0,1253	0,1797	0,01721	0,003625	0,006265	0,179350772	1,2196E-07
285	0,0238	0,169	0,2832	0,1562	0,00119	0,00845	0,01416	0,156324938	1,56095E-08
300	0,0021	0,017	0,0762	0,0258	0,000105	0,00085	0,00381	0,02367629	4,51015E-06
								soma=	1,31769E-05
conc padrões (mg L ⁻¹)				cons propostas					
fenol				fenol					
20				2,4 D					
2,4D				diclorofenol					
20									
diclorofenol									
20									
caminho óptico				Deveria ser 6,66 nos três compostos					
1									



Figura 6 - Planilha eletrônica utilizando o SOLVER com mais comprimentos de onda. Fonte: do Autor.

comp de onda	Abs do padrão			abs da mistura	absortividade molar			abs calculada	(Acalc-Am) ²
	fenol	2,4 D	diclorofenol		fenol	2,4 d	diclorofenol		
210	0,3289	0,3288	0,3168	0,3378	6193,97363	14548,6726	10319,2182	0,340355594	6,5311E-06
230	0,0242	0,1927	0,1838	0,1439	455,743879	8526,54867	5986,97068	0,144479598	3,3593E-07
250	0,0166	0,0062	0,0083	0,0124	312,617702	274,336283	270,358306	0,010398929	4,0043E-06
265	0,0678	0,0133	0,0186	0,0334	1276,83616	588,495575	605,863192	0,032926332	2,2436E-07
270	0,0839	0,0206	0,0288	0,0443	1580,03766	911,504425	938,110749	0,044170179	1,6853E-08
285	0,0043	0,0421	0,0639	0,0394	80,9792844	1862,83186	2081,43322	0,037566923	3,3602E-06
300	0	0,0038	0,0103	0,0061	0	168,141593	335,504886	0,004471895	2,6507E-06
								soma	1,7123E-05
conc padrões				conc propostas					
fenol				fenol	1,71675E-05				
0,0000531	0,0000177			2,4 D	1,02886E-05				
2,4D				diclorofenol	8,1726E-06				
0,0000226	7,5333E-06								
diclorofenol									
0,0000307	1,0233E-05								
caminho óptico									
1									

4 Conclusão

Neste trabalho verificou-se que a sobreposição das absorbâncias dos compostos pode ter interferido na determinação da concentração remanescente de 2,4-D por espectrofotometria UV/Vís. Como solução a ferramenta SOLVER mostrou-se uma alternativa, porém não foi possível validar a sua metodologia para usá-la, devido ao fato de que as concentrações propostas pela ferramenta não condiziam com as concentrações que foram utilizadas.



Referências

HARRIS, D.C; **Análise Química Quantitativa**. Editora LTC, 6ª ed. Pág. 398-402. Rio de Janeiro, Brasil, 2005.

SBANO, A. et al.; **Otimização de método cromatográfico para quantificação do herbicida ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D)**. Revista Acta Scientiae & Technicae, Vol. 1, Nº 2, Rio de Janeiro, Brasil, 2013.