



## OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE ANÁLISE DE RESÍDUOS DO GLYPHOSATE EM GRÃOS DE CAFÉ POR LC-MS/MS

Vanessa Lopes de Freitas - UFV; Antonio Alberto da Silva - UFV; Ana Carolina Pereira Paiva - UFV; Emanuel Carvalho de Assis - UFV; Leonardo D'Antonino - UFV;

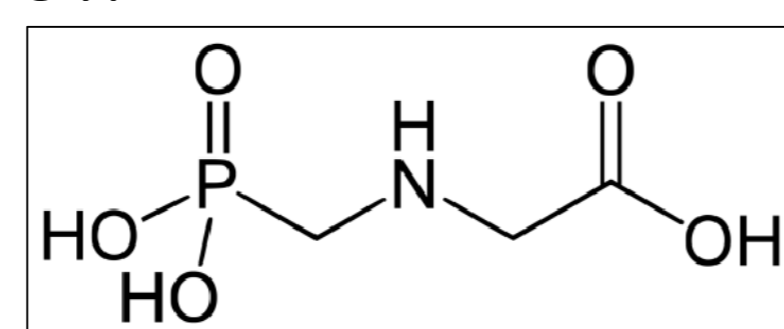
Grande Área: Ciências exatas e da terra; Área temática: Agronomia; Categoria: Pesquisa

Palavras-chave: herbicidas, segurança alimentar, matrizes alimentícias

### Introdução

- O glyphosate (Figura 1) é o herbicida mais utilizado no controle de plantas daninhas. Dado seu baixo custo, observa-se o uso abusivo e inadequado deste produto. Estas práticas são motivo de preocupação e de risco à segurança alimentar.
- A molécula do glyphosate (N-(fosfometil)glicina) possui forte caráter iônico ( $\log P = -3,2$ ), alta solubilidade em água (10,5 g/L), baixa massa molecular ( $M = 169,01$  g/mol) e baixa volatilidade (ponto de ebulição = 465,8°C). Por isso, para a análise do glyphosate por métodos cromatográficos, geralmente é necessário realizar uma derivatização da amostra, o que não é ideal, visto que onera o custo e o tempo de análise;
- Desta forma, se faz necessário o desenvolvimento de técnicas de análise sensíveis e mais rápidas para o monitoramento de resíduos do glyphosate sem etapa de derivatização.

Figura 1: Molécula de glyphosate.



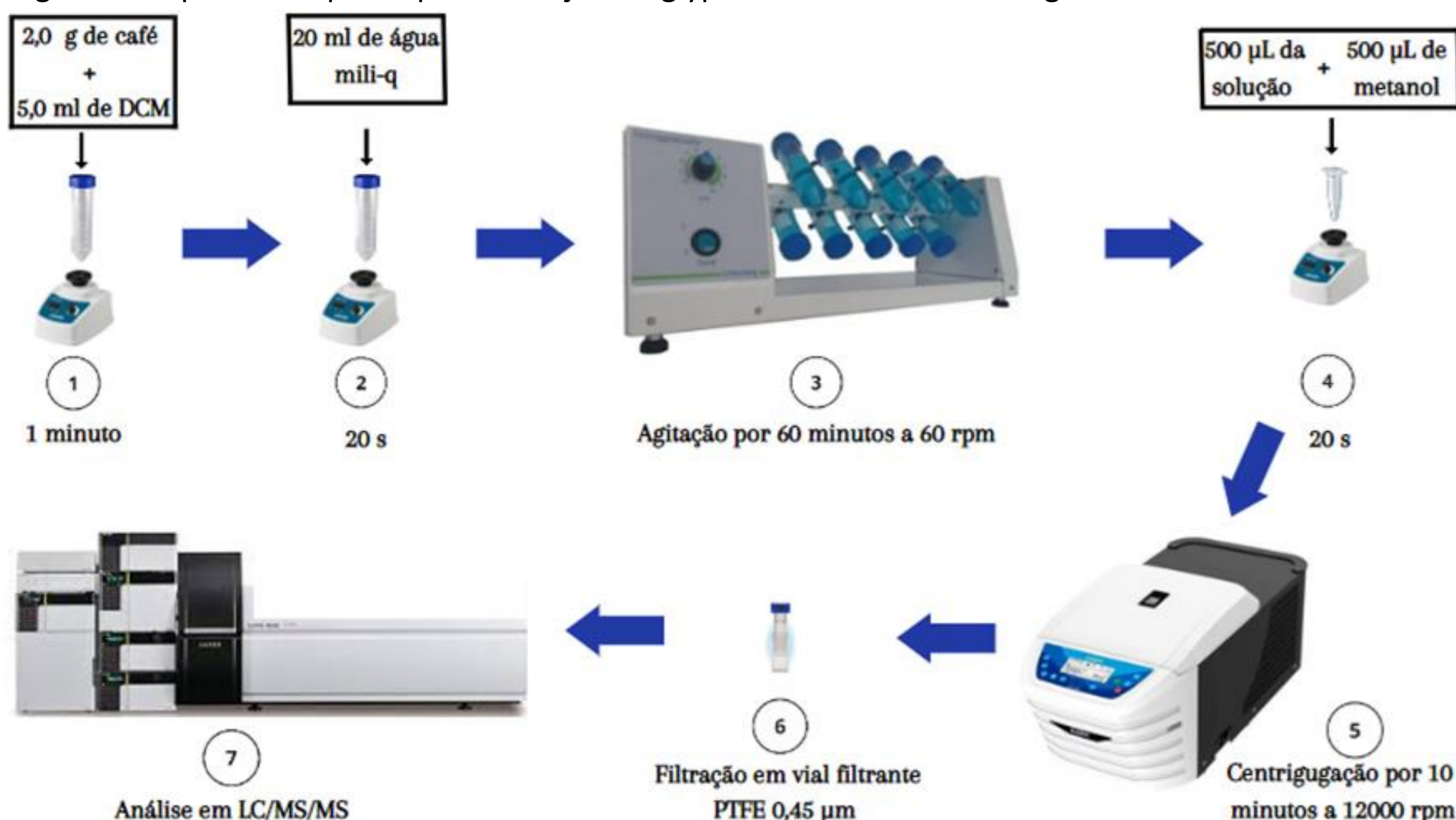
### Objetivos

Otimizar as condições cromatográficas e espectrométricas para análise de resíduos do glyphosate em amostras de grãos de *Coffea arabica*.

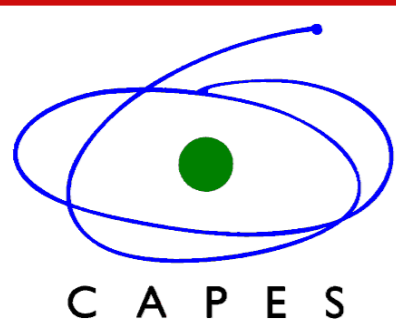
### Material e Métodos

- Duas composições de fase móvel foram testadas: solução aquosa de formiato de amônio a 0,63g/L e NH<sub>4</sub>OH 0,05% v/v (A) e metanol 100% (B); e solução aquosa de ácido fórmico 0,5% v/v (A) e acetonitrila acidificada com ácido fórmico 0,5% v/v (B). Variou-se a proporção das soluções para cada fase móvel durante a injeção de amostras do glyphosate a 500 µg/L.
- Soluções padrão do glyphosate de 250 µg/L foram analisadas seguindo-se dois gradientes de eluição encontrados na literatura;
- A fim de aumentar a sensibilidade do herbicida nas análises, foi realizada a otimização dos parâmetros da fonte de ionização do MS/MS, escolha do modo de ionização (+ e -), identificação do íon precursor e dos íons produtos, por meio da injeção de soluções de diferentes concentrações do glyphosate;
- Amostras de café arábica isentas do herbicida foram contaminadas solução padrão do glyphosate e submetidas à extração, tendo como base o método de extração utilizado por Martins- Júnior (2009) (Figura 2).
- Analisou-se os extratos contaminados e os isentos do herbicida (branco) em LC-MS/MS, tipo triplo quadrupolo, modelo LCMS 8040 Shimadzu®, equipado com uma fonte *Electrospray Ionization* (ESI). A separação do analito foi realizada em uma coluna HILIC Raptor Polar X (30 mm x 2,17 mm ID x 2,7 µm).

Figura 2: Esquema adaptado para extração do glyphosate de amostras de grãos de café contaminadas.



### Apoio Financeiro



### Resultados e Discussão

- A composição de fase móvel composta por ácido fórmico 0,5% (A) e acetonitrila acidificada com ácido fórmico 0,5% v/v (B) no modo SIM (-) foi a que apresentou a melhor resposta e um melhor formato de pico foi obtido na análise com o gradiente 2 (Tabela 2);
- Na otimização da energia de colisão e da voltagem dos quadrupolos no modo MRM foram selecionados um íon precursor e três transições, assim como suas respectivas massas (Tabela 3).

Tabela 2: Gradiente de eluição 2.

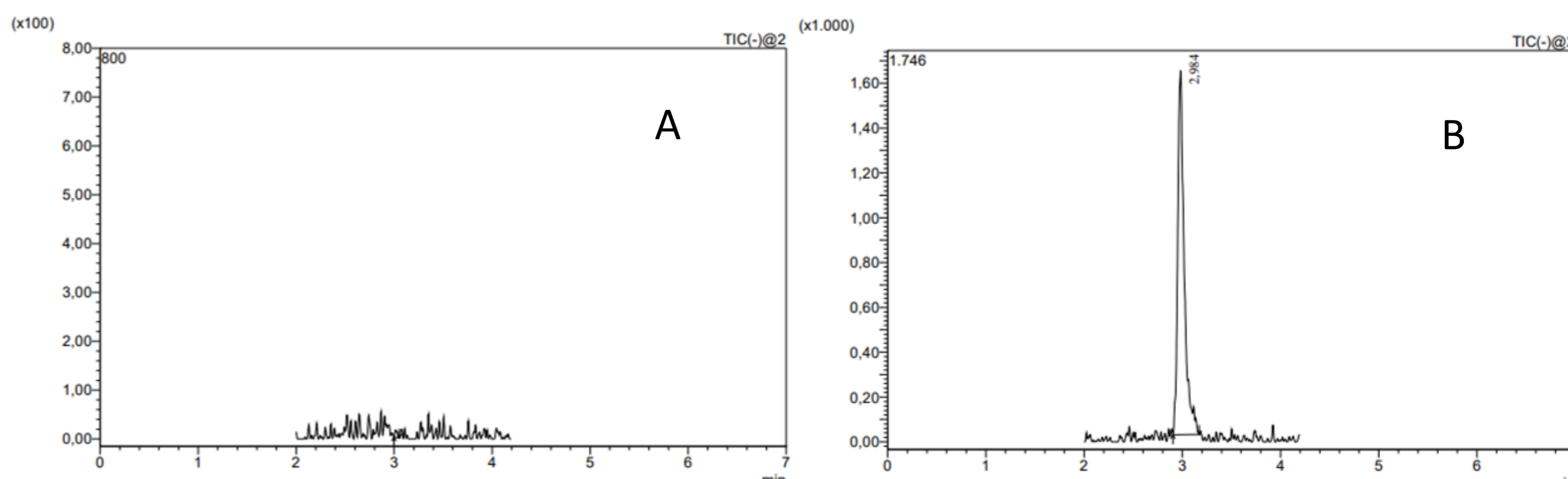
Tempo (min)	%B
0,0	60
1,5	60
2,5	5
7,0	5
7,01	60
10,0	60

Tabela 3: Íon precursor e íons produtos obtidos no modo MRM (-) pelo software *Lab Solutions*.

Íon Precursor (m/z)	Íon Produto (m/z)	Energia de colisão (V)	Q1 (V)	Q1 (V)
168,10	63,10	26	10	10
168,10	78,80	40	24	26
168,10	149,90	14	17	28

- Foram definidos para a fonte de ionização do MS/MS os valores de gás de secagem: 3,0 L/min, gás nebulizador: 15,0 L/min, temperatura da DL: 280 °C e temperatura do bloco de aquecimento: 450 °C.
- Comparando-se os resultados obtidos após análise do extrato de grão contaminado e do branco, ou seja, extrato sem o herbicida (Figura 3), é possível afirmar que o método proposto é capaz de identificar o analito de interesse em amostras de grãos de café contaminadas.

Figura 3: Extrato de café analisado no modo MRM (-) em fase móvel composta por Ácido Fórmico 0,5% e Acetonitrila acidificada com ácido fórmico 0,5% v/v (90:10), volume de injeção de 10 µL e no gradiente 2 em (A) isento do glyphosate e em (B) contaminado com glyphosate (1mg/kg).



### Conclusões

- A metodologia de extração adaptada combinada com a otimização dos parâmetros cromatográficos e espectrométricos permitiu analisar com sucesso extratos de amostras de café contaminadas com solução padrão do glyphosate sem necessidade de etapa de derivatização. Assim, tornou-se possível monitorar de forma simples, eficaz, rápida e sustentável, ambiental e economicamente, resíduos do pesticida na matriz avaliada.

### Bibliografia

- AMARANTE JÚNIOR, Ozélito Possidônio de et al. **Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação**. Química Nova, v. 25, n. 4, 2022, p. 589-593.
- CARVALHO FILHO, José Juliano de. **A produção de alimentos e o problema da segurança alimentar**. Estudos Avançados, v. 9, n. 24, 2005, p. 173-193.
- MARTINS-JÚNIOR, Helio A. et al. **An alternative and fast method for determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid (AMPA) residues in soybean using liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry**. Rapid Commun. Mass Spectrom, v. 23, 2009, p. 1029-1034.

### Agradecimentos