

# DESENVOLVIMENTO DE UM MODELO DE CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA PARA QUANTIFICAR A CONCENTRAÇÃO DE HERBICIDAS ÁCIDOS EM AGROQUÍMICOS EMPREGANDO A ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Data de submissão: 07/03/2023

Data de aceite: 03/04/2023

### Thiane Rodrigues França

Universidade Estadual do Ceará.  
Fortaleza – Ceará  
<http://lattes.cnpq.br/2909000866954529>

### Aurelice Barbosa de Oliveira

Universidade Estadual do Ceará.  
Fortaleza – Ceará  
<http://lattes.cnpq.br/4428246092836435>

### Jessyca Aline da Costa Correia

Universidade Federal do Ceará. Fortaleza  
– Ceará  
<http://lattes.cnpq.br/4526287425130869>

**RESUMO:** O objetivo desse estudo foi desenvolver um modelo usando a técnica NIR para quantificar os herbicidas ácidos 2,4 – diclorofenoxiacético (2,4D) e o 4-amino-3,5,6-tricloro-2-piridinocarboxílico (picloram), presentes no produto produzido por uma indústria agroquímica. As amostras foram analisadas em duas técnicas distintas, pela técnica cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para obter dados de concentração em g/L das amostras, e pela espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para adquirir dados de comprimento de onda e absorvância. Os dados obtidos foram correlacionados e aplicado sobre

eles a quimiometria utilizando o *software Unscrambler* versão 11. Para calibração multivariada foi aplicado a Análise de Componentes Principais (PCA), a Variação Normal Padrão (SNV) e a regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Para verificar a predição do modelo desenvolvido foi avaliado o RMSE, e o ( $R^2$ ) das curvas de calibração do 2,4-D e picloram. Estas calibrações de herbicidas, obtiveram um baixo valor de erro, a calibração do 2,4D apresentou RMSE de 5,85 e a calibração do picloram 2,06. Ambas as calibrações obtiveram  $R^2$  próximo de 1, a calibração 2,4D apresentou coeficiente 0,95 e a calibração picloram 0,91, o que indica linearidade aceita entre as concentrações das amostras. Por fim, foi realizada uma validação externa utilizando um conjunto de amostras que não participaram do modelo e foi possível comprovar que o modelo produzido através das calibrações para 2,4-D e para picloram é capaz de predizer com exatidão a concentração dos ingredientes ativos 2,4-D e picloram contidas no produto agroquímico.

**PALAVRAS-CHAVE:** NIR; Herbicidas; Produto Agroquímico; Cromatografia; Quimiometria.

# DEVELOPMENT OF A MULTIVARIATE CALIBRATION MODEL TO QUANTIFY THE CONCENTRATION OF ACID HERBICIDES IN AGROCHEMICALS USING NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

**ABSTRACT:** The aim of this study was to develop a model using the NIR technique to quantify the herbicides 2,4 – dichlorophenoxyacetic acid (2,4D) and 4-amino-3,5,6-trichloro-2-pyridinecarboxylic acid (picloram), present in the product produced by an agrochemical industry. The samples were analyzed using two different techniques, the high performance liquid chromatography (HPLC) technique to obtain concentration data in g/L of the samples, and the near infrared spectroscopy (NIR) to acquire wavelength and absorbance data, the data obtained were correlated and applied to chemometrics using the Unscrambler software version 11. For multivariate calibration, Principal Component Analysis (PCA), Standard Normal Variation (SNV) and Partial Least Squares (PLS) regression were applied. To verify the prediction of the developed model, the RMSE and the ( $R^2$ ) of the 2,4-D and picloram calibration curves were evaluated. These herbicide calibrations had a low error value, the 2,4D calibration had an RMSE of 5.85 and the picloram calibration 2.06. Both calibrations obtained  $R^2$  close to 1, the 2,4D calibration showed a coefficient of 0.95 and the picloram calibration of 0.91, which indicates accepted linearity between the sample concentrations. Finally, an external validation was carried out using a set of samples that did not participate in the model and it was possible to prove that the model produced through the calibrations for 2,4-D and for picloram is able to accurately predict the concentration of active ingredients 2,4 -D and picloram contained in the agrochemical product.

**KEYWORDS:** NIR; Herbicides; agrochemical product; Chromatography; Chemometrics.

## 1 | INTRODUÇÃO

A agricultura é considerada como processo milenar de subsistência e constituição das primeiras civilizações. Surgiu no período Neolítico com as primeiras técnicas e ferramentas e ao longo dos anos tem sofrido processo de aprimoramento com implementação de maquinários, tecnologia e substâncias químicas específicas. As técnicas primitivas de combate a insetos utilizando metais como arsênico e enxofre já são insuficientes para atender a produtividade agrícola.

Nesse contexto surgem os agroquímicos, também denominado por agrotóxicos, defensivos agrícolas ou produtos fitossanitários. De acordo com a Lei nº 7.802/89, o agrotóxico é o produto ou agente de processo, físico, químico ou biológico que pode ser utilizado na agricultura, em ambientes urbanos, hídricos, florestas nativas ou outros ecossistemas com a finalidade de alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos nocivos (BRASIL, 1989).

Os agroquímicos são classificados de acordo com sua finalidade, e conforme o IBAMA, as classes mais utilizadas são: Herbicidas, fungicidas, inseticidas, acaricidas. Os herbicidas são produtos destinados a eliminar ou impedir o crescimento das plantas daninhas que ocorrem onde não são desejadas. O herbicida mais vendido no País é o

glifosato, sendo comercializado 217.592,24 toneladas de ingrediente ativo em 2019. O Brasil é um grande produtor de agrotóxicos, e em 2019 a produção de produtos formulados nacionais foi de 494.092,38 toneladas (IBAMA, 2020).

Para bom desempenho da indústria agroquímica faz-se necessário controle de qualidade no processo produtivo, de tal forma que inclua análises dos insumos, embalagens, matérias-primas, produtos intermediários e acabado. Todo estabelecimento que venha produzir agrotóxicos necessita, portanto, do controle de qualidade para garantir os parâmetros solicitados pelos órgãos fiscalizadores. Bressan (2015) aponta, conforme a legislação, que o controle de qualidade dos agrotóxicos e afins é realizado pela unidade produtora, por órgãos públicos de fiscalização e de registro.

Os parâmetros a serem analisados para matérias primas e produtos acabados, incluem as propriedades físicas e químicas. Análises químicas quantitativas devem ser realizadas nos produtos agroquímicos para quantificar a concentração de ingrediente ativo presente, e que deve estar dentro do limite estabelecido pela legislação federal. A garantia da qualidade na produção de agroquímicos requer métodos analíticos mais versáteis. No entanto, a determinação da concentração de ingrediente ativo em formulados agroquímicos geralmente é realizado por meio de métodos de alto custo, morosos, que consomem grande quantidade de reagentes, gera efluentes e necessitam de mão de obra experiente, como é o caso da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE).

Assim, faz-se necessário a adoção de métodos com respostas rápidas, precisas, não destrutivo, que não gere grande quantidade de efluentes, sem ausência de tratamento das amostras e baixo custo. Esse método pode ser a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), uma alternativa rápida e econômica, que associado aos tratamentos aplicados pela quimiometria garante modelos de calibração capazes de realizar previsões de propriedades químicas e físicas das amostras (POREP; KAMMERER; CARLE, 2015). Atualmente, a NIR é aplicada nos mais diversos campos: agricultura, polímero, indústria de petróleo e combustível, ambiental, têxtil, clínica biomédica, farmácia, cosméticos (PASQUINI, 2003). Na agricultura pode ser empregada na análise de solos, plantas e matérias- primas (SOUZA *et al.*, 2015). “As medições espectrais de infravermelho têm sido usadas para uma ampla gama de aplicações, desde a análise de líquidos, composições de gases e substâncias sólidas até a caracterização detalhada de cada estado físico” (JAMRÓGIEWICZ, 2012, p.1, tradução nossa).

Para o desenvolvimento de uma metodologia quantitativa por espectroscopia de NIR deve-se: selecionar as amostras, quantificá-las utilizando método de referência, extrair espectros no infravermelho, aplicar quimiometria para realizar as correções dos dados e por fim, validar o modelo desenvolvido usando amostras que não foram inseridas. As amostras selecionadas devem conter a maior variabilidade possível na composição. De acordo com Pasquini (2003), para desempenho de um bom modelo recomenda-se utilizar uma faixa entre 50 a 100 amostras, para modelos complexos com grande variabilidade

na matriz, faz-se necessário agrupamentos representativos para cada tipo de amostra contendo características em comum, incluindo as que apresentam variações sazonais.

Diante do exposto, é de interesse para indústrias agroquímicas o desenvolvimento e aplicação de métodos rápidos, com baixo custo e ambientalmente seguro para quantificar concentração de ingrediente ativo nos produtos agroquímicos. Portanto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um modelo de calibração multivariada para quantificar os herbicidas ácidos 2,4 – diclorofenoxiacético (2,4D) e 4 – amino – 3,5,6 – tricloro – 2 – piridinocarboxílico (Picloram), através da aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR).

## 2 | METODOLOGIA

### 2.1 Seleção das Amostras

As amostras consistiram do produto agroquímico que contém como ingrediente ativo os herbicidas ácidos 2,4-D e picloram, fabricado por uma determinada indústria agroquímica. Algumas amostras desse produto foram retiradas diretamente do processo produtivo e outras foram formuladas no laboratório químico da referida indústria, onde ocorreram todas às análises. A quantificação da concentração das 153 amostras foi realizada pela técnica analítica cromatografia líquida de alta eficiência e posteriormente pela espectroscopia no infravermelho próximo, a fim de adquirir o perfil espectral das amostras para criação do modelo multivariado.

### 2.2 Análise por CLAE

A técnica analítica instrumental utilizada foi Cromatografia Líquida de Alta Eficiência para analisar a concentração em g/L de 2,4-D e picloram nas 153 amostras. A análise por CLAE seguiu o método desenvolvido e validado pelo laboratório de desenvolvimento da referida indústria química: os padrões dos ativos 2,4-D e Picloram foram preparados em balões de 50 mL, em que pesou-se 0,0984g de 2,4D e 0,0265 g de Picloram, de acordo com a pureza dos padrões, 2,4-D 97,56% e Picloram 96,59%, respectivamente. O preparo das amostras ocorreu após a determinação da densidade delas com o objetivo de calcular a massa da amostra a ser pesada para análise. Em seguida, com auxílio de pipeta pesou-se massa de aproximadamente 0,0937g em um balão de 10 mL e aferiu-se com fase de diluição constituída na proporção de 50% acetonitrila e 50% ácido acético 3% (1:1), cada amostra foi filtrada na membrana de 0,45 µm e colocado em vials.

Quanto as características do sistema, foi utilizado cromatógrafo modelo Alliance da Waters, com detector 2489 UV/Vis, bomba quaternária de alta pressão e injetor automático, coluna C18, volume de injeção 10 µL, detector UV/vis em 282 nm, com fluxo 2,0 mL/min e fase móvel composta por acetonitrila e ácido acético 3,0 % em água ultra pura. A fase móvel utilizada foi acetonitrila e ácido acético 3%, na proporção 50% cada (1:1).

## 2.3 Análise no MicroNIR

Os espectros de absorvância foram obtidos a partir da análise de cada amostra na região do infravermelho próximo utilizando equipamento MicroNIR modelo 1700 ES, que é um espectrofotômetro com tamanho reduzido, portátil e projetado para análises rápidas. O espectrofotômetro possui um suporte para amostras líquidas com módulo de transmitância, a fonte de radiação é produzida por lâmpadas de Tungstênio que cobre uma faixa de 320 a 2500 nm, e o detector é um arranjo de fotodiodos InGaAs com 128 pixels.

A calibração foi realizada fazendo análise do escuro, a fim de obter os ruídos do ambiente, e em seguida a análise do branco usando aparato de teflon (polímero politetrafluoretileno). Os espectros das amostras contendo herbicidas foram obtidos em triplicatas na região de 900 a 1700 nm, tempo de medida de 0,4 segundos. Os espectros foram coletados em ambiente climatizado a temperatura de  $22 \pm 2$  °C. Foram pipetados 1,5 mL de cada uma das amostras e transferida para cubeta de vidro, colocando teflon e em seguida analisando no espectrofotômetro modelo 1700 ES com comprimento de onda entre 900 a 1650 nm.

## 2.4 Modelo de Calibração do 2,4D e Picloram

O modelo e pré-tratamento foram realizados usando o *software Unscrambler* versão 11. Os resultados das concentrações de 2,4D e Picloram obtidas a partir das análises por CLAE foram inseridos na planilha do software do MicroNIR junto as informações de absorvância e comprimento de onda. Os dados foram submetidos aos tratamentos quimiométricos para obtenção do modelo de calibração multivariada.

# 3 | RESULTADOS E DISCUSSÃO

## 3.1 Construção do Modelo

Para construção do modelo de calibração foi utilizado a CLAE como técnica de referência quantitativa para obter dados da concentração em g/L dos ingredientes ativos ácidos 2,4-D e picloram contido nas 153 amostras. A Figura 1 ilustra o cromatograma dos picos de eluição dos referidos ativos em seus respectivos tempos de retenção, 1,28 min para Picloram e 2,73 min para 2,4D.

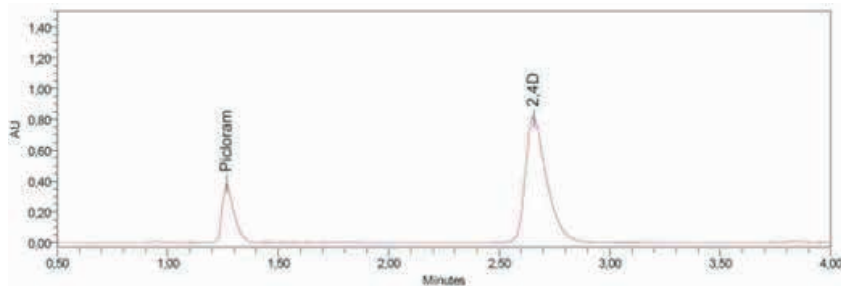


Figura 1 - Cromatograma obtido por CLAE dos padrões de picloram e 2,4D

Fonte: Elaborada pelos autores.

As amostras foram separadas em três grupos distintos, tomando como critério de seleção a concentração em g/L dos ingredientes ativos contidos nas amostras. As amostras do primeiro grupo são constituídas por porções de distintos lotes de fabricação do produto acabado oriundo do processo produtivo da indústria e que, portanto, possui um faixa de concentração dos ingredientes ativo permitida e aprovada pelo MAPA. O segundo grupo contém amostras obtidas a partir da diluição de algumas amostras do primeiro grupo usando água como solvente. Esse grupo possui amostras com concentrações variadas, algumas delas na mesma faixa de concentração do primeiro grupo e outras com menor concentração. O terceiro grupo possui amostras mais concentradas formadas pelas mesmas matérias-primas e ingrediente ativos das demais, as amostras desse grupo foram formuladas no laboratório químico da referida indústria e não no processo produtivo, para obtenção dessas amostras foi preparado um formulado com concentração de 300 g/L de 2,4-D e 80 g/L de picloram. As amostras obtidas a partir desse formulado foram diluídas com as próprias matérias primas que o compõem, a fim de obter amostras com maiores concentrações. A Tabela 1 apresenta a distribuição das amostras nos grupos citados e seus respectivos resultados das concentrações em g/L obtidos por CLAE para cada um dos ingredientes ativos 2,4-D e picloram contido no produto.

CONJUNTO AMOSTRAL	QUANTIDADE	CONCENTRAÇÃO 2,4- D (g/L)	CONCENTRAÇÃO PICLORAM (g/L)
GRUPO 1	73 AMOSTRAS	233,8 a 264,2	58,1 a 69,5
GRUPO 2	45 AMOSTRAS	172,1 a 241,9	41,7 a 65,2
GRUPO 3	35 AMOSTRAS	183,4 a 293,4	47,2 a 77,2

Tabela 1: Concentração em g/L dos ingredientes ativos 2,4-D e picloram em cada grupo

Fonte: Elaborada pelos autores.

O primeiro grupo apresentou maior volume de amostras em virtude de ser a amostragem representativa das concentrações em g/L de ingrediente ativo permitida pelos órgãos fiscalizadores para comercialização no mercado agrícola. O intuito foi construir um modelo capaz de analisar as amostras produzidas pela indústria. Assim, os grupos dois e três existem para aumentar volume de amostras, permitindo criar modelo mais robusto, mas principalmente, para identificar eventuais desvios nas concentrações, para menos e para mais respectivamente, que possam acontecer no processo de fabricação do produto. Os gráficos das Figuras 2 e 3 demonstram a distribuição das amostras a partir das concentrações em g/L dos ativos.

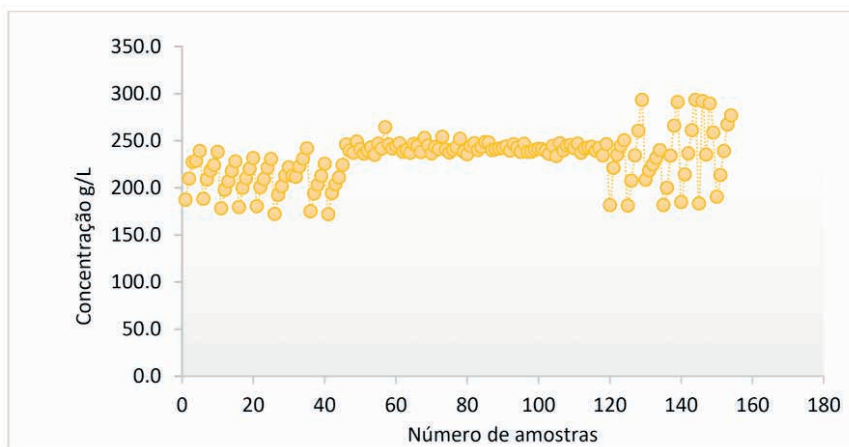


Figura 2 - Gráfico da concentração em g/L de 2,4D nas amostras analisadas por CLAE

Fonte: Elaborada pelos autores.

Observa-se que as regiões extremas dos gráficos, lado direito e esquerdo, encontram-se os desvios de concentração representados pelo segundo e terceiro grupo respectivamente, e no centro dos gráficos as concentrações permitidas para comercialização do produto, representando assim o primeiro grupo.

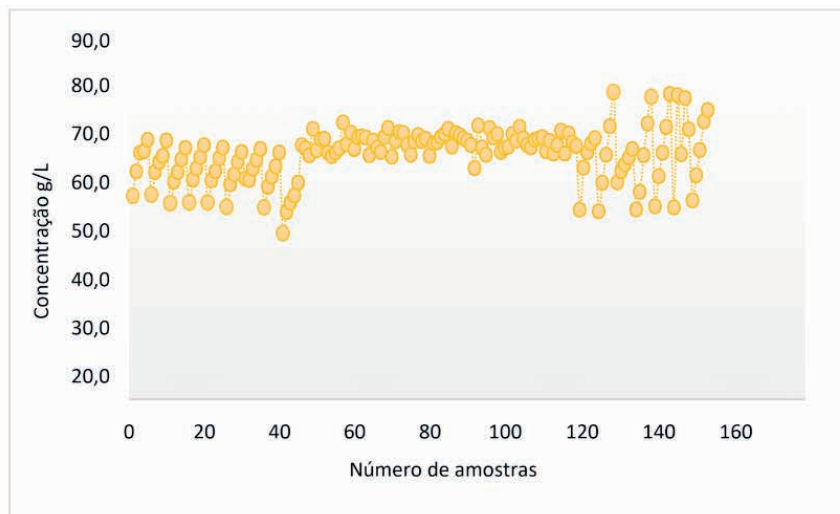


Figura 3 - Gráfico da concentração em g/L de Picloram nas amostras analisadas por CLAE

Fonte: Elaborada pelos autores.

Para adquirir dados dos espectros das amostras referente a comprimento de onda e absorbância as 153 amostras foram analisadas no equipamento MicroNIR, para cada amostra obteve espectros em triplicata, totalizando 459 espectros gerados. A Figura 4, 5 e 6 apresentam os espectros brutos, sem tratamento, de cada um dos grupos de amostras (1, 2 e 3) que formam o conjunto amostral da calibração para os herbicidas 2,4D e Picloram. A Figura 7 apresenta a união de todos os espectros brutos dos três grupos.

Em seguida, com emprego do software Unscrambler, foi realizado processo de calibração multivariada dos dados, que consiste em realizar análise de toda informação obtida, eliminando ruídos e interferências no sinal. Inicialmente aplicou-se PCA, com objetivo de identificar os espectros que ficaram mais discrepantes dos demais, que por algum erro de análise não se assemelhavam aos outros dados, portanto, eles foram retirados da gama de dados a serem processados. Posteriormente, empregou-se a SNV, que é um pré-processamento com a finalidade de corrigir a dispersão da luz na emissão dos espectros. Por fim, aplicou-se o PLS, uma calibração que tem por finalidade encontrar relação fundamental entre as duas matrizes, a matriz dos dados espectrais e a matriz das concentrações dos ativos.



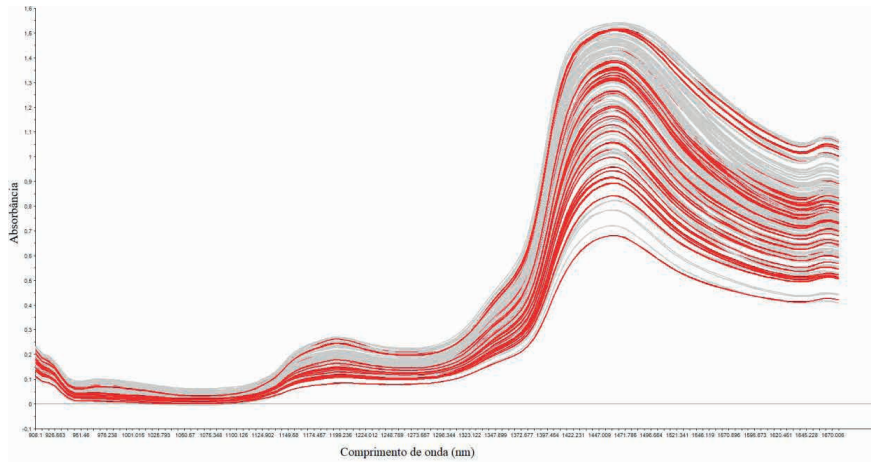


Figura 4 - Espectros não tratados das amostras do grupo 1 da calibração dos herbicidas, obtidos pelo equipamento MicroNIR

Fonte: Elaborada pelos autores.

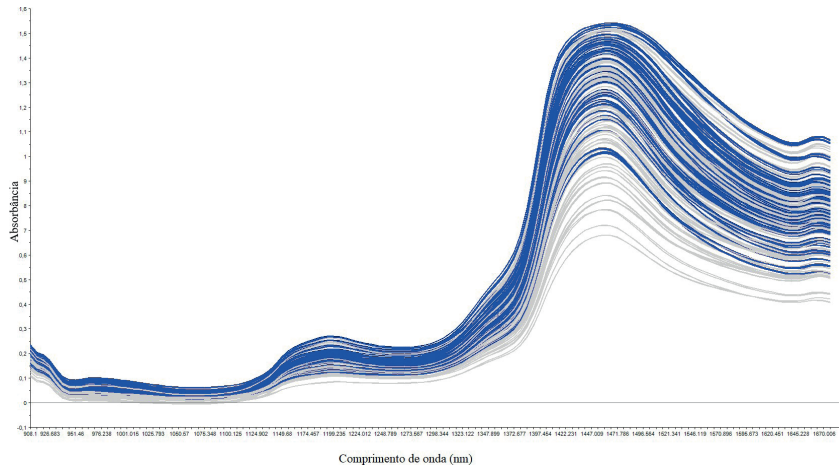


Figura 5 - Espectros não tratados das amostras do grupo 2 da calibração dos herbicidas, obtidos pelo equipamento MicroN

Fonte: Elaborada pelos autores.

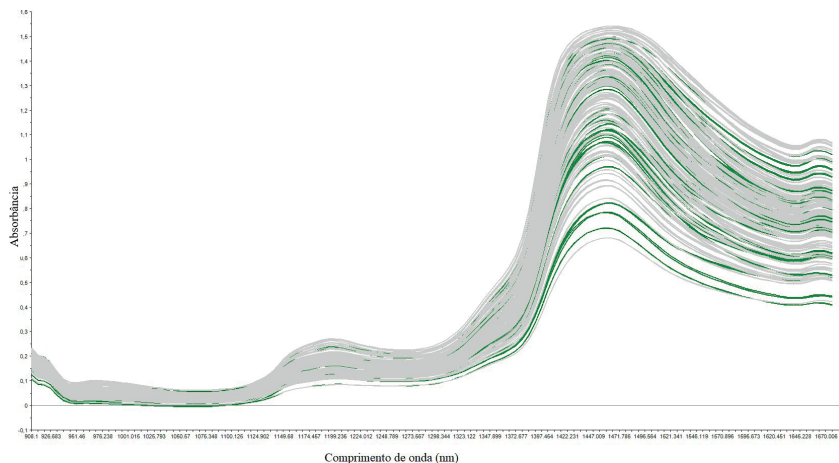


Figura 6 - Espectros não tratados das amostras do grupo 3 da calibração dos herbicidas, obtidos pelo equipamento MicroNIR

Fonte: Elaborada pelos autores.

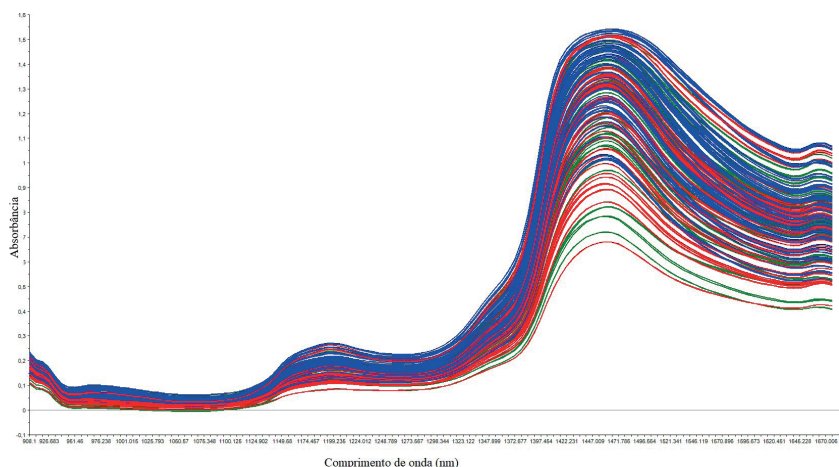


Figura 7 - Espectros não tratados das amostras de todos os grupos da calibração dos herbicidas 2,4D e Picloram, obtidos pelo equipamento microNIR

Fonte: Elaborada pelos autores.

Para realizar a calibração faz-se necessário o tratamento dos dados espectrais do NIR com aplicação de métodos corretivos para eliminar as interferências causadoras de variações, de tal forma a extrair apenas a informação útil dos dados. Assim, os dados espectrais das amostras foram analisados através de PCA para detecção de amostras anômalas. O resultado da análise pode ser observado na Figura 8.

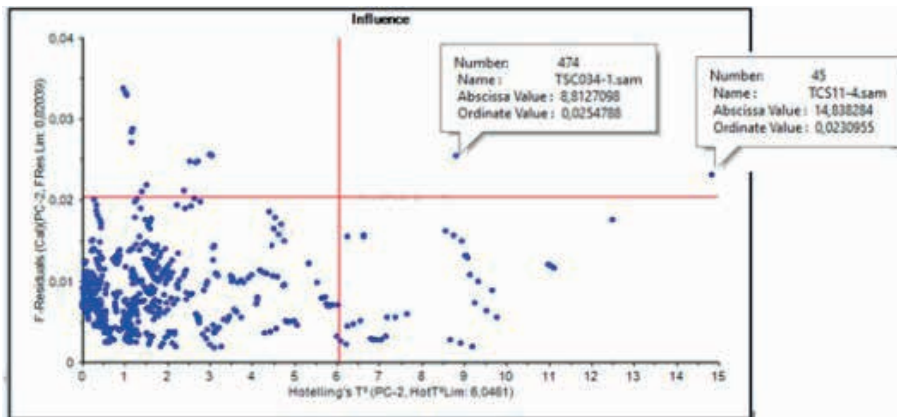


Figura 8 - Análise PCA das amostras

Fonte: Elaborada pelos autores.

Aplicando-se o PCA foi analisado a existência de padrões entre os dados espectrais, identificando apenas dois espectros divergentes em um conjunto amostral de 459 espectros, somente dois apresentaram características diferentes, o que representa apenas 0,44% de não uniformidade. Os espectros fora do padrão, foram retirados do escopo de dados, obtendo assim, dados mais uniformes.

As Figuras 9 e 10 ilustram os espectros que apresentaram desvio em relação as demais amostras. Foi possível rastrear a que grupo de amostras pertenciam esses espectros, o primeiro pertence ao grupo 2, e o segundo espectro ao grupo 3. Eles foram excluídos dos demais, a fim de melhorar a uniformidade da informação.

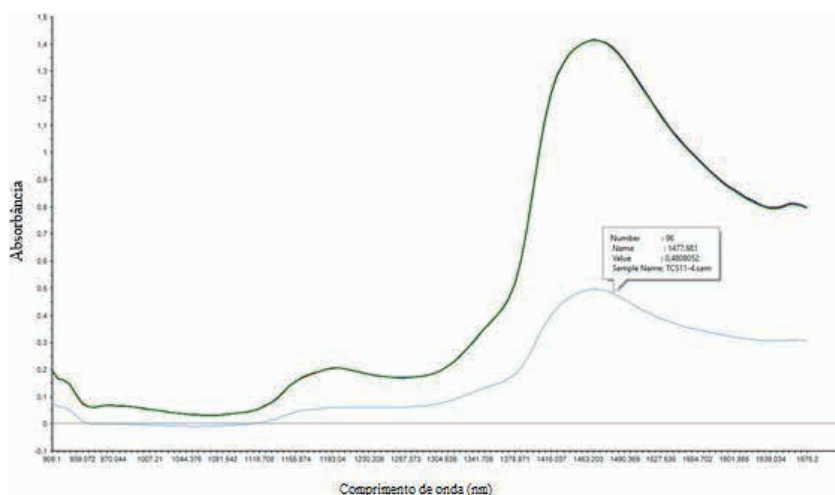


Figura 9 - Ilustração do espectro da amostra do grupo dois que apresentou desvio

Fonte: Elaborada pelos autores.

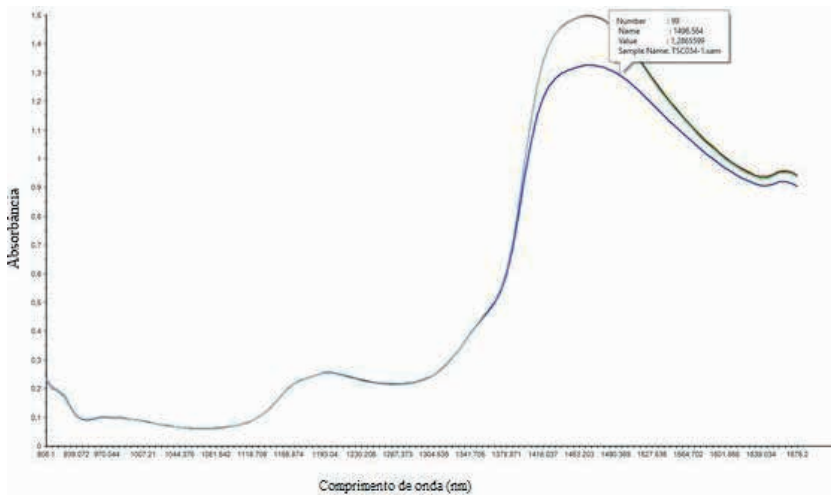


Figura 10 - Ilustração do espectro da amostra do grupo três que apresentou desvio

Fonte: Elaborada pelos autores.

Em seguida, os espectros foram tratados com modelo de correção SNV. Esse pré-tratamento possibilita corrigir interferentes na leitura das amostras, como a dispersão da radiação da luz. Com a aplicação da SNV é possível verificar uniformidade nos espectros e minimizar as flutuações no eixo Y. As Figuras 11, 12 e 13 apresentam os espectros das amostras de cada grupo após tratamento com SNV. A Figura 14 apresenta a união de todos os espectros dos três grupos, com aplicação do tratamento.

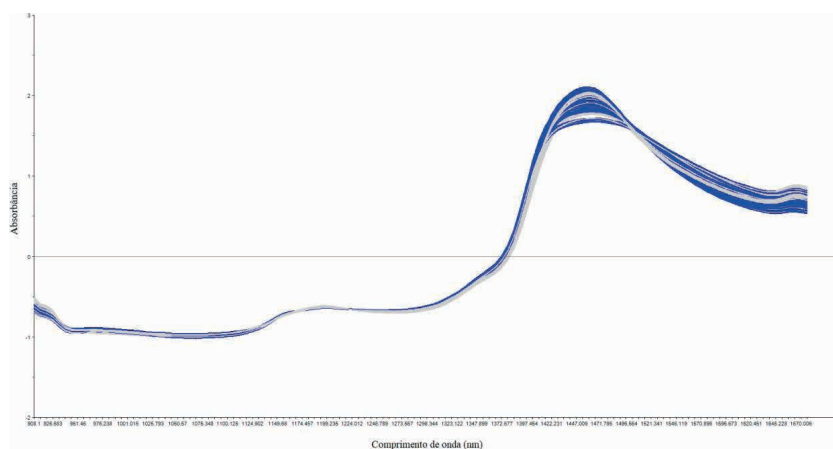


Figura 11 - Espectros das amostras do grupo 1 tratados com SNV

Fonte: Elaborada pelos autores.

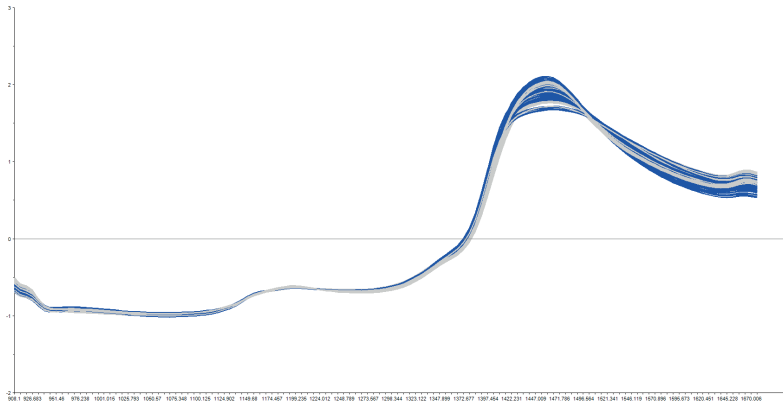


Figura 12 - Espectros das amostras do grupo 2 tratados com SNV  
 Fonte: Elaborada pelos autores.

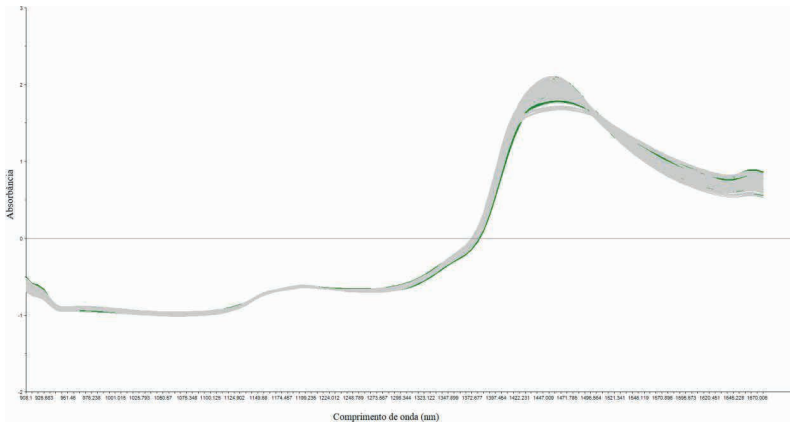


Figura 13 - Espectros das amostras do grupo 3 tratados com SNV  
 Fonte: Elaborada pelos autores.

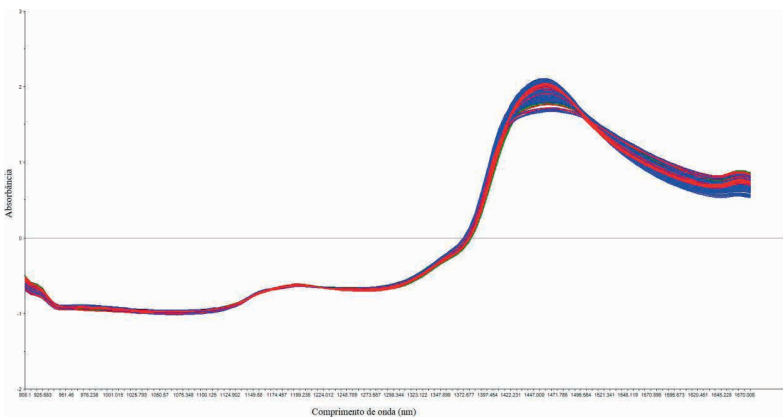


Figura 14 - Espectros das amostras de todos os grupos, tratados com SNV  
 Fonte: Elaborada pelos autores.

Com a remoção dos espectros divergentes e os dados pré-tratados, criou-se os modelos PLS de previsão das concentrações para as duas calibrações, do herbicida 2,4D e do Picloram. A calibração propõe uma relação fundamental entre os valores previstos, que no caso são os valores calculados por meio da equação do modelo utilizando a matriz dos dados espectrais, e os valores referência que corresponde a matriz das concentrações dos ativos, o resultado dessa comparação é observado pelos valores do RMSE e  $R^2$ . As Figuras 15 e 16 apresentam os resultados do RMSE e  $R^2$  calculados pela aplicação do PLS sobre o conjunto de dados.

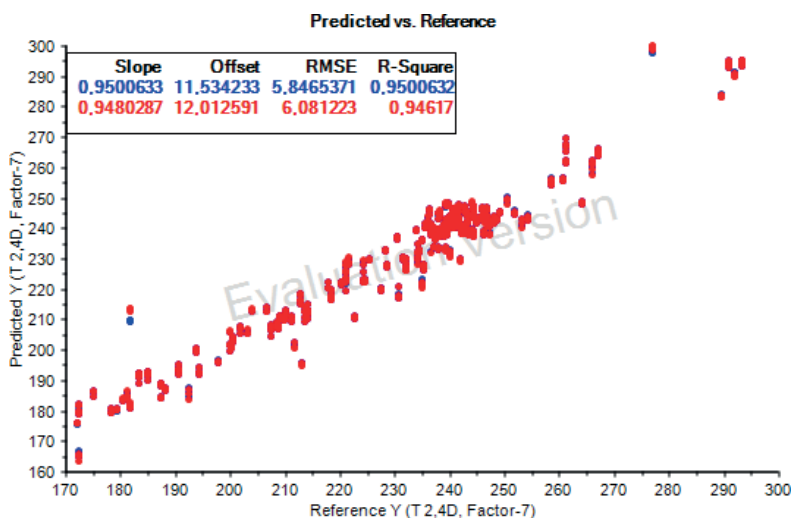


Figura 15 - PLS das amostras para herbicida 2,4D

Fonte: Elaborada pelos autores.

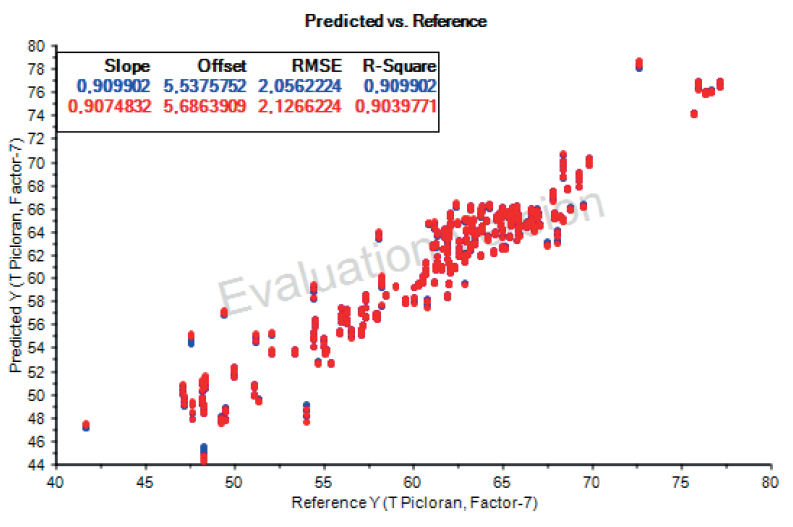


Figura 16 - PLS das amostras para herbicida picloram

Fonte: Elaborada pelos autores.

Um bom modelo de calibração deve possuir menores valores para RMSE e valores mais próximos de 1 para coeficiente de determinação  $R^2$ . O RMSE trata-se do erro calculado para o modelo criado considerando o conjunto de valores das amostras. Para as referidas calibrações dos herbicidas, ambos apresentaram valores de erro baixo. A calibração do 2,4D apresentou RMSE de 5,85 e a calibração do picloram de 2,06. Considerando o conjunto de amostras com concentrações de 172 a 293g/L e 42 a 77g/L para o 2,4 D e picloram, respectivamente, os valores obtidos apresentam-se como satisfatórios. Portanto, há uma boa correlação entre os valores preditos e experimentais. O modelo possui  $R^2$  satisfatório. A calibração do 2,4D apresentou coeficiente 0,95 e a calibração picloram 0,91, o que indica linearidade favorável, vista correlações próximas entre as concentrações das amostras.

### 3.2 Validação Externa

O modelo construído foi avaliado quanto a sua capacidade de apresentar resultados precisos e exatos para garantir previsões confiáveis de amostras com concentrações desconhecidas do produto agroquímico que contenha em sua composição as mesmas matérias-primas e ingredientes ativos das amostras que foram usadas para elaboração do mesmo. Uma das formas de avaliar a capacidade preditora do modelo de calibração construído no NIR é comparando os resultados de concentração obtidos por NIR com os resultados de concentração conseguidos por CLAE. Para tanto, foi selecionado cinco amostras do produto agroquímico com concentrações desconhecidas, essas amostras não participaram do conjunto amostral utilizado para calibração. As amostras com concentrações desconhecidas foram analisadas por CLAE para conhecer a concentração de cada uma e em seguida foram analisadas no MicroNIR usando o modelo de calibração construído. A Tabela 2 apresenta a concentração dos dois ingredientes ativos 2,4-D e picloram contidos nas amostras, obtidas através da análise por CLAE e pelo Micronir. Para verificar a dispersão entre os resultados das duas técnicas foi calculado o Desvio Padrão (DP).

ID	TEOR 2,4-D (g/L) CLAE	TEOR 2,4-D (g/L) MicroNIR	DP	TEOR PICLORAM (g/L) CLAE	TEOR PICLORAM (g/L) MicroNIR	DP
<b>Amostra 01</b>	246,43	245,61	0,41	68,11	66,55	0,78
<b>Amostra 02</b>	239,59	239,74	0,08	65,02	66,98	0,98
<b>Amostra 03</b>	238,46	238,46	0,00	65,39	65,17	0,11
<b>Amostra 04</b>	243,96	244,73	0,38	65,45	65,56	0,05
<b>Amostra 05</b>	236,49	236,12	0,18	64,52	63,73	0,40

Tabela 2: Comparação das concentrações em g/L das amostras obtidas por CLAE e NIR

Fonte: Elaborada pelos autores.

Os resultados do DP confirmam que há uma pequena e irrisória variabilidade entre aplicação das duas técnicas para análise de amostras do produto agroquímico que contenha os ativos 2,4-D e picloram. É possível comparar os resultados das concentrações das cinco amostras analisadas por técnicas diferentes e observar que os mesmos são próximos. Confirmando assim, a possibilidade de determinar concentrações dos herbicidas 2,4D e picloram no produto agroquímico por meio do modelo criado. Vale ressaltar que para analisar outras amostras usando o referido modelo, elas devem possuir a mesma composição de matéria- prima das amostras as quais foram usadas para construção do mesmo, uma vez que, a análise de amostras que possuam alguma matéria prima divergente culminará em erro. Portanto, o modelo deve ser reavaliado sempre que houver alteração na composição das matérias-primas do produto utilizado para construção do modelo de calibração.

## 4 | CONCLUSÃO

Os resultados demonstram que foi possível criar um modelo de calibração multivariada utilizando a espectroscopia de infravermelho próximo associada as técnicas quimiométricas.

O modelo desenvolvido apresenta informações de 457 espectros oriundos de 153 amostras, criado a partir da aplicação do pré-processamento PCA, SNV e PLS,  $R^2$  de 0,95 e RMSE de 5,85 para calibração de 2,4-D e  $R^2$  de 0,91 e RMSE de 2,06 para calibração de picloram. O modelo permite quantificar concentrações dos herbicidas 2,4D e picloram presentes nas amostras do produto agroquímico produzidas pela referida indústria agroquímica, possibilitando ainda analisar formulados que apresentem desvios para menos e para mais dentro da faixa de mínimo e máximo da concentração determinada pelo órgão fiscalizador. O modelo apresenta intervalo de concentração para herbicida ácido 2,4-D de 172,1g/L a 293,4g/L e intervalo de concentração de 41,7g/L a 77,2g/L para picloram.

O modelo multivariado criado para análises no NIR pode substituir métodos convencionais, como a cromatografia líquida de alta eficiência. É importante compreender



que não é de interesse que o método cromatográfico entre em desuso, pois para obter modelos como este faz-se necessário uma técnica de confiabilidade como é o caso da CLAE. O que se pretende ressaltar é que o ideal para controle de qualidade e processo produtivo de uma indústria são métodos mais rápidos e econômicos. Assim, o NIR representa essa tecnologia sustentável e de baixo custo, pois não se faz necessário uso de solventes e gastos com consumíveis para preparação da amostra, não tem geração de efluente, obtém-se respostas rápidas e não há gastos com manutenção do equipamento.

## REFERÊNCIAS

ADAMS, J. Mike. **Chemometrics in Analytical Spectroscopy**. 2º ed. EUA: RSC, 2004. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Consulta pública nº 798, de 26 de março de 2020. Disponível em: < <http://antigo.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/P07%2B%2BPicloram.pdf/befc31c0-a69c-464c-8636-8837d7b68720> > Acesso em: 24 de agosto de 2020.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Nota técnica nº 24/2018. Disponível em: < <http://antigo.anvisa.gov.br/documents/111215/117782/D27%2B%2B24-D.pdf/8548d5b3-f306-49df-ac49-4498bc5768d8> > Acesso em: 24 de agosto de 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA. **O desempenho da indústria química brasileira em 2019**. São Paulo: ABIQUIM, 2019. Disponível em: < [https://abiquim-files.s3-us-west-2.amazonaws.com/uploads/guias\\_estudos/Livreto-Enaiq2019\\_Abiquim.pdf](https://abiquim-files.s3-us-west-2.amazonaws.com/uploads/guias_estudos/Livreto-Enaiq2019_Abiquim.pdf) > Acesso em: 30 de novembro de 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10436: Agrotóxicos e afins-nomenclaturas**. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14029: Agrotóxicos e afins- validação de métodos analíticos**. Rio de Janeiro, 2016.

BRASIL. Decreto n. 4074/2002, de 4 de janeiro de 2002. Diário Oficial da União. Disponível em:< [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/decreto/2002/D4074.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/D4074.htm)> Acesso em: 18 de maio de 2020.

BRASIL. Lei n. 7.802, de 11 de julho de 1989. Diário Oficial da União, República Federativa do Brasil, Brasília, 12/07/1989. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/Leis/L7802.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L7802.htm)> Acesso em: 05 de maio de 2020.

BRESSAN, Marcelo. **Agrotóxicos (legislação federal)**. Paraná: MAPA/SFA, 2015, 70 p. Disponível: <<https://www.embrapa.br/documents/1355202/1529289/Agrot%C3%B3xicos++Legisla%C3%A7%C3%A3o+Federal++Marcelo+Bressan.pdf/7fa2f519-2945-a6a6-dbe5-c141c487693c>> Acesso em: 06 de maio de 2020.

CARVALHO, Miguel; NODARI, Eunice; NODARI, Rubens. **“Defensivos” ou “agrotóxicos”? História do uso e da percepção dos agrotóxicos no estado de Santa Catarina, Brasil, 1950-2002**. História, Ciências, Saúde-Manguinhos, Rio de Janeiro v. 24, n.1, p. 75-91, jan-marc. 2017. 10.1590. Disponível em:<[https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-59702017000100075&lng=pt&tlng=pt](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-59702017000100075&lng=pt&tlng=pt)> Acesso em: 30 de novembro de 2020.

CHEN, Ying; ZHU, Bo. **Development and Application of Liquid Chromatography in Life Sciences.** Journal of Chromatography & Separation Techniques, v. 8, n. 2, 2017. 4 p. 10.4172. Disponível: < <https://www.omicsonline.org/open-access-pdfs/development-and-application-of-liquid-chromatography-in-life-sciences-2157-7064-1000358.pdf> > Acesso em: 25 de agosto de 2020.

COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. **Fundamentos de Cromatografia.** Campinas: Unicamp, 2006.

COSKUN, Ozlem. **Separation techniques: Chromatography.** North Clin Istanbul, fev./out. 2016. p. 156-160. 10,14744. Disponível:<[https://www.journalagent.com/nci/pdfs/NCI\\_3\\_2\\_156\\_160.pdf](https://www.journalagent.com/nci/pdfs/NCI_3_2_156_160.pdf) > Acesso em: 05 de setembro de 2020.

COX, Caroline. **Jornal Of Pesticide Reform.** Spring, v. 18, n. 1, p. 13-20. 2018. Disponível em: <<https://d3n8a8pro7vhm.cloudfront.net/ncap/pages/26/attachments/original/1428423432/picloram.pdf?1428423432> > Acesso em: 05 de maio de 2020.

DEGANI, Ana; CASS, Quezia; VIEIRA, Paulo. **Cromatografia um breve ensaio.** atualidades em química. 1998.p. 21-25., il. Disponível em: < <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc07/atual.pdf> > Acesso em: 27 de agosto de 2020.

FELDENS, Leopoldo. **O homem, a agricultura e a história.** Lajeado, RS: Univates, 2018. 171 p.

FORATO, Lucimara et al. **A espectroscopia na região do infravermelho e algumas aplicações.** São Carlos- SP: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2010. 14 p.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Levantamento sistemático da produção agrícola-LSPA.** 2019. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistematico-da-producao-agricola.html?=&t=downloads>> Acesso: 03 de agosto de 2020.

JAMRÓGIEWICZ, Marzena. Application of the near-infrared spectroscopy in the pharmaceutical technology. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, 2012. p. 1-10. 10.1016. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S073170851200132X> > Acesso em: 04 de setembro de 2020.

JUNIOR, Ozelito Possidônio de Amarante et al. **Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4-Diclorofenoxiacético (2,4-D).** Quim. Nova, Vol. 26, n. 2, p. 223-229, jan./ago. 2002. Disponível: < <https://www.scielo.br/pdf/qn/v26n2/14994.pdf>> Acesso em: 03 de maio de 2020.

MALEGORI, Cristina et al. Comparing the analytical performances of Micro-NIR and FT- NIR spectrometers in the evaluation of acerola fruit quality, using PLS and SVM regression algorithms. **Elsevier**, nov./dez. 2016. p. 112-116. 10.1016. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0039914016309754> > Acesso em: 12 de setembro de 2020.

MARCHI, Giuliano; MARCHI, Edilene; GUIMARÃES, Tadeu. **Herbicidas: mecanismo de ação e uso.** Planaltina-DF: Embrapa Cerrados, 2008. 36 p.

MILLER, N James; MILLER, C Jane. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry.** 6° ed. Inglaterra: Pearson Education Limited, 2010.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Consulta de produtos formulados, 2020. Disponível em: < [http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit\\_cons/principal\\_agrofit\\_cons](http://agrofit.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons) > Acesso em: 02 de dezembro de 2020.

MORAES, Rodrigo. **Agrotóxicos no brasil: padrões de uso, política da regulação e prevenção da captura regulatória**. Brasília: Ipea, 2019. Disponível em: <[https://www.td\\_2506.pdf](https://www.td_2506.pdf) (ipea.gov.br) - Bing> Acesso em: 30 de novembro de 2020.

NOGUEIRA, Ana et al. **Espectroscopia no infravermelho próximo para avaliar indicadores de qualidade tecnológica e contaminantes em grãos**. Brasília: Embrapa, 2018. 202 p.

OLIVEIRA, Rubens; CONSTANTIN, Jamil; INOUE, Miriam. **Biologia e manejo de plantas daninhas**. Curitiba-PR: Omnipax, 2011. 348 p.

OLIVERI, Paolo et al. The impact of signal pre-processing on the final interpretation of analytical outcomes – A tutorial. **Elsevier**, ago./out.2018. p. 9-17. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267018312972> > Acesso em: 16 de outubro de 2020.

PASQUINI, Celio. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **J. Braz. Chem. Soc**, São Paulo, mar./apr. 2003, v. 14, n.2, 2003. p. 198-219. 10.1590. Disponível em: < [https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0103-50532003000200006](https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-50532003000200006) > Acesso em: 02 de dezembro de 2019.

PERES, Terezinha. **Noções básicas de cromatografia**. São Paulo, v.64, n.2, jul./dez.2002. p 227-229. Disponível: < [http://www.biologico.agricultura.sp.gov.br/uploads/docs/bio/v64\\_2/peres.pdf](http://www.biologico.agricultura.sp.gov.br/uploads/docs/bio/v64_2/peres.pdf) > Acesso em: 13 de novembro de 2020.

POREP, Jan; KAMMERER, Dietmar; CARLE, Reinhold. On-line application of near infrared (NIR) spectroscopy in food production. **Elsevier**, jul./out.2015. p. 1-20. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0924224415002174> > Acesso em: 20 de setembro de 2020.

RENOVÁVEIS. **Relatórios de comercialização de agrotóxicos**. 2020. Disponível em: <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>> Acesso em: 30 de novembro de 2020.

SOUZA, André et al. **1º Workshop de aplicações de espectroscopia NIR e quimiometria em análise de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa solos, 2015. 34 p.

TERRA, B. H. F.; PELAEZ, M. V. **A evolução da indústria de agrotóxicos no Brasil de 2001 a 2007: a expansão da agricultura e as modificações na lei de agrotóxicos**. Curitiba: Ufpr, 2008. 18 p.

VELASCO, Luciano; CAPANEMA, Luciana. **O setor de agroquímicos**. Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 2006. 96 p.